

Bestimmung binärer Diffusionskoeffizienten in Gasmischungen mit einer Loschmidt-Zelle und holografischer Interferometrie

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

der Universität Rostock

vorgelegt von

Daniel Buttig, geb. am 09.04.1979 in Zittau

aus Mönchhagen

Rostock, im Januar 2010

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Egon Hassel, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock

Prof. Dr. rer. nat. habil. Eckhard Vogel, Institut für Chemie, Universität Rostock

Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Paul Fröba, Graduate School in Advanced Optical Technologies (SAOT), Erlangen

Prüfungstermin: 16.07.2010

Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Vogel für die anspruchsvolle, hochinteressante Aufgabenstellung sowie die ausgezeichnete Betreuung.

Herrn Prof. Dr. E. Hassel danke ich für die angenehme Atmosphäre am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, die stetige Bereitschaft zur finanziellen Unterstützung sowie das große Interesse am Fortgang der Arbeit.

Bei Herrn Dr. E. Bich bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Lösung theoretischer Problemstellungen.

Herrn Dr. J. Lehmann danke ich für hilfreiche Diskussionen bei experimentellen Fragestellungen.

Ein weiterer Dank gebührt den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätten des Instituts für Chemie Herrn P. Kumm und Herrn M. Riedel sowie des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik Herrn T. Pingel und Herrn A. Seefeldt für ihren tatkräftigen Einsatz. Ohne ihre Arbeit wäre der Aufbau der Apparatur nicht möglich gewesen.

Ich möchte mich bei allen anderen, bisher nicht genannten Mitarbeitern der Abteilung Physikalische Chemie und des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik herzlich für die schöne Zeit an der Universität Rostock bedanken.

Bei meiner Familie und meinen Freunden bedanke ich mich dafür, dass sie mich immer auf meinem Weg unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Förderung dieses Projektes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Messverfahren.....	4
2.1	Überblick zum Messverfahren.....	4
2.1.1	Begriff und Arten der Diffusion	4
2.1.2	Diffusionsmessverfahren in Gasen	6
2.1.2.1	Stationäre Diffusionsmessverfahren.....	8
2.1.2.2	Quasistationäre Diffusionsmessverfahren	9
2.1.2.3	Instationäre Diffusionsmessverfahren	12
2.1.3	Gasanalyseverfahren.....	18
2.1.4	Zusammenfassung zu den Messverfahren	22
2.2	Loschmidt-Verfahren.....	22
2.2.1	Loschmidt-Diffusionszelle	22
2.2.2	Mathematische Beschreibung der Diffusion	23
2.2.3	Lösung der idealen Diffusionsgleichung	25
2.2.4	Störungen der idealen Diffusion.....	29
2.2.4.1	Konzentrationsabhängigkeit	29
2.2.4.2	Konvektive Flüsse	30
2.2.4.3	Quellen und Senken.....	31
2.3	Holografische Interferometrie	33
2.3.1	Begriffsbestimmung	33
2.3.2	Interferenz und Beugung	33
2.3.3	Berechnung der Stoffmengendichte	36
2.3.3.1	Molrefraktion reiner Gase	36
2.3.3.2	Molrefraktion von Gasgemischen	39
3	Experimenteller Aufbau.....	41
3.1	Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle	41
3.1.1	Konstruktionsvorgaben für die Diffusionszelle.....	41
3.1.1.1	Länge der Diffusionszelle.....	41
3.1.1.2	Höhe der Diffusionszelle	42
3.1.1.3	Breite der Diffusionszelle	42
3.1.2	Konstruktive Ausführung der Diffusionszelle.....	43
3.2	Aufbau der Thermostatisierung	48
3.2.1	Konstruktionsvorgaben für die Thermostatisierung	48
3.2.2	Konstruktive Ausführung der Thermostatisierung	48
3.3	Aufbau der Mess-, Regel- und Befüllsysteme	51
3.3.1	Befüllsystem der Diffusionszelle.....	53

3.3.2	Befüllsystem der pneumatischen Dichtung.....	54
3.3.3	Druckmess- und -regelsystem	55
3.3.4	Temperaturmess- und -regelsystem	57
3.3.5	Gesamtanlage	58
3.4	Aufbau der optischen Systeme zur holografischen Interferometrie.....	59
3.4.1	Optischer Tisch und dessen Einhausung	59
3.4.2	Klimatisierung des Laborraumes	61
3.4.3	Optische Systeme zur holografischen Interferometrie	61
3.4.3.1	Aufbau des holografischen Interferometers	62
3.4.3.2	Aufbau des Bildaufnahmesystems und dessen Kalibrierung	64
3.5	Praktische Umsetzung der Holografie	67
3.5.1	Holografisches Material	67
3.5.2	Einrichtung der Dunkelkammer	68
3.5.3	Verarbeitung der Hologrammplatten	69
3.5.3.1	Arbeitsschritte	69
3.5.3.2	Schrumpfung der Fotoemulsionsschicht und Nullfeld.....	71
3.5.3.3	Reflexionen an der Rückseite der Hologrammplatten	72
4	Brechungsindexmessungen	73
4.1	Verwendete Gase	73
4.2	Durchführung der Brechungsindexmessungen	73
4.3	Auswertung der Brechungsindexmessungen	75
4.4	Ergebnisse und Literaturvergleich	77
4.5	Analyse der Unsicherheiten der Brechungsindexmessungen	80
4.5.1	Maximale Unsicherheit des ersten Brechungsvirialkoeffizienten.....	80
4.5.2	Diskussion der Einzelabweichungen bei der linearen Regression	83
5	Diffusionsmessungen	86
5.1	Durchführung der Diffusionsmessungen	86
5.2	Auswertung der Diffusionsmessungen	88
5.2.1	Druckvirialkoeffizienten für die Auswertung	88
5.2.2	Auswertung der Interferenzstreifenmuster.....	89
5.2.3	Festlegung des Anfangszustandes.....	91
5.2.4	Dynamische Druckänderung	91
5.2.5	Ermittlung der Stoffmengendichte	93
5.2.6	Ermittlung des binären Diffusionskoeffizienten und Normierung.....	94
5.3	Ergebnisse und Literaturvergleich	94
5.3.1	Primärergebnisse und Korrekturen	94

5.3.2	Resultate der Diffusionsmessungen.....	99
5.3.3	Vergleich mit Literaturdaten.....	102
5.3.4	Diskussion zur Konzentrationsabhängigkeit	108
5.4	Analyse der Unsicherheiten der Diffusionsmessungen	110
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
Anhang A	Grundlagen der holografischen Interferometrie	121
A.1	Methoden der holografischen Interferometrie	121
A.2	Mathematische Grundlagen der holografischen Interferometrie ..	125
A.2.1	Licht als elektromagnetische Welle.....	125
A.2.2	Interferenz von Objekt- und Referenzwelle	126
A.2.3	Speicherung des Interferenzstreifengitters	128
A.2.4	Rekonstruktion der Objektwelle.....	130
A.2.5	Interferenz von rekonstruierter und aktueller Objektwelle.....	130
A.2.6	Interferometrie transparenter Phasenobjekte	132
Anhang B	Apparative Details	135
B.1	Justierung der Diffusionszelle und der optischen Systeme	135
B.1.1	Justierung der Diffusionszelle	135
B.1.2	Justierung des optischen Tisches.....	136
B.1.3	Justierung der holografischen Interferometer.....	136
B.1.4	Justierung des Bildaufnahmesystems	141
B.2	Herstellung des Hologramms.....	142
B.3	Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme	145
B.4	Interferenzbilder der Diffusionsmessungen.....	148
Anhang C	Messprogramm zur Prozessvisualisierung und Automatisierung.....	150
C.1	Programm "Betrieb".....	150
C.2	Programm "Befüllung"	152
C.3	Programm "Bildaufnahme"	153
C.4	Programm "Intensitätsprofile und Kalibrierung"	156
C.5	Programm "Auswertung"	158
C.6	Programm "Brechungsindex"	161
C.7	Programm "Temperatur"	162
	Literaturverzeichnis	164

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Selbstdiffusion — und gegenseitige Diffusion — — — in einem binären Gemisch	5
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der Methode der Rückdiffusion [14]	8
Abbildung 2.3:	Schematische Darstellung der Punkt-Quellen-Technik [16]	9
Abbildung 2.4:	Schematische Darstellung einer Zwei-Kammer-Diffusionszelle [10]	10
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung der Methode der Verdampfungsröhre [32]	11
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung der Methode der Kataphorese [10]	12
Abbildung 2.7:	Taylor-Dispersionsapparatur von Evans und Kenney [43]	13
Abbildung 2.8:	Loschmidt-Diffusionszelle von Ljunggren [6]	14
Abbildung 2.9:	Loschmidt-Diffusionszelle von Kullnick [57]	15
Abbildung 2.10:	Loschmidt-Diffusionszelle von Staker <i>et al.</i> [60]	16
Abbildung 2.11:	Loschmidt-Diffusionszelle von Shankland und Dunlop [66]	17
Abbildung 2.12:	Loschmidt-Diffusionszelle von Rohling <i>et al.</i> [68]	18
Abbildung 2.13:	Schematischer Aufbau einer symmetrischen Loschmidt-Diffusionszelle	23
Abbildung 2.14:	Molenbruch $x_i(z,t)$ als Funktion des reduzierten Ortes z/L für verschiedene reduzierte Zeiten t/τ , berechnet nach Gleichung (2.21)	27
Abbildung 2.15:	Konzentrationsgradient in der Form $(\partial x_i / \partial z)$ als Funktion der reduzierten Zeit t/τ an den Messstellen $z = \pm L/3$	27
Abbildung 2.16:	Molenbruch $x_i(z,t)$ als Funktion der reduzierten Zeit t/τ an den Messstellen $z = \pm L/3$, berechnet nach Gleichung (2.21) und Gleichung (2.23)	28
Abbildung 2.17:	Speicherung des Interferenzstreifengitters	34
Abbildung 2.18:	Rekonstruktion der Objektwelle	35
Abbildung 2.19:	Interferenz von rekonstruierter und aktueller Objektwelle während eines Diffusionsexperiments	36
Abbildung 3.1:	Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, 3-D Darstellung	45
Abbildung 3.2:	Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, Schnittdarstellung längs	45
Abbildung 3.3:	Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, Schnittdarstellung quer, Schieber geschlossen	46
Abbildung 3.4:	Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, Schnittdarstellung quer, Schieber offen	46
Abbildung 3.5:	Funktionsweise der pneumatischen Dichtung	47
Abbildung 3.6:	Aufbau des Thermostatisiergehäuses	49

Abbildung 3.7:	Anordnung der Diffusionszelle einschließlich Thermostatisiergehäuse und Isolierung (vor Abschluss des Zusammenbaus).....	50
Abbildung 3.8:	Anordnung der Wärmereflexionsfilter	51
Abbildung 3.9:	Transmissionsdiagramm der Wärmereflexionsfilter (Fa. LINOS).....	51
Abbildung 3.10:	Anlagenschema der Mess-, Regel- und Befüllsysteme	52
Abbildung 3.11:	Sollwertvorgabe für das Befüllen der Diffusionszelle und der pneumatischen Dichtung für Diffusionsmessungen bei 5 bar	56
Abbildung 3.12:	Aufbau der Gesamtanlage zur Diffusionsmessung	58
Abbildung 3.13:	Optischer Tisch mit Diffusionszelle und optischen Systemen zur holografischen Interferometrie	58
Abbildung 3.14:	Aufbau des unteren optischen Systems zur holografischen Interferometrie	62
Abbildung 3.15:	Gaußförmiges Strahlprofil eines Lasers in der Grundmode TEM ₀₀ [77]	63
Abbildung 3.16:	Anordnung der Maßstäbe sowie der LED-Beleuchtung zur Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme	66
Abbildung 3.17:	Kalibriermaßstab des unteren Bildaufnahmesystems.....	66
Abbildung 3.18:	Optische Dichte D_{opt} als Funktion der Belichtungsenergie E_B für die Hologrammplatten PFG-01 (Schwärzungskurve)	68
Abbildung 3.19:	Spektrale Empfindlichkeit S in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des Lichts für die Hologrammplatten PFG-01	68
Abbildung 3.20:	Schleiertest an einer Hologrammplatte	69
Abbildung 3.21:	Entwickelte und fixierte Hologrammplatte	71
Abbildung 4.1:	Intensitätsverlauf als Funktion der Zeit bei einer Brechungsindexmessung	76
Abbildung 4.2:	Brechungsindex in der Form $(n(p)^2-1)/(n(p)^2+2)$ als Funktion der Stoffmengendichte ρ	77
Abbildung 4.3:	Relative maximale Unsicherheit $\Delta A_R/A_R$ als Funktion der Stoffmengendichte ρ	82
Abbildung 4.4:	Absolute Abweichungen sowie Standardabweichung bezüglich der linearen Regression der Messwerte der Brechungsindexmessung 29 an Neon (linke Ordinate) und Lufttemperatur im Tischgehäuse (rechte Ordinate) als Funktion der Stoffmengendichte.....	83
Abbildung 4.5:	Relative Abweichungen sowie relative Standardabweichung, bezogen auf die Messwerte der Brechungsindexmessung 29 an Neon, als Funktion der Stoffmengendichte	85
Abbildung 5.1:	Interferenzstreifenmuster während einer Diffusionsmessung mit ermitteltem Intensitätsprofil sowie den Intensitätsminima.....	90
Abbildung 5.2:	Dynamische Druckänderung während der Diffusionsmessungen.....	92

Abbildung 5.3:	Molenbruch $x_i(z,t)$ der schweren Komponente Argon für eine Diffusionsmessung bei 2 bar und 293,15 K als Funktion der Zeit t ...	93
Abbildung 5.4:	Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 1 bar und 293,15 K.....	95
Abbildung 5.5:	Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 2 bar und 293,15 K.....	96
Abbildung 5.6:	Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 5 bar und 293,15 K.....	96
Abbildung 5.7:	Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 10 bar und 293,15 K.....	97
Abbildung 5.8:	Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 10 bar und 313,15 K.....	97
Abbildung 5.9:	Korrektur ΔA_R der ersten Brechungsvirialkoeffizienten für die Messungen in der oberen Halbzelle als Funktion des Druckes p in der Diffusionszelle	98
Abbildung 5.10:	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K und Drücken von 1, 2, 5 und 10 bar	99
Abbildung 5.11:	Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K für die Molenbrüche $x_{Ar} = 0; 0,5; 1$	100
Abbildung 5.12:	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 313,15 K und Drücken von 10 bar sowie 0 und 1 bar (abgeleitet aus Druckabhängigkeit bei 293,15 K)	100
Abbildung 5.13:	Literaturvergleich zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K.....	104
Abbildung 5.14:	Literaturvergleich zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 313,15 K.....	105
Abbildung 5.15:	Literaturvergleich zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei $x_{Ar} = 0$	106
Abbildung 5.16:	Literaturvergleich zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei $x_{Ar} = 0,5$	106
Abbildung 5.17:	Literaturvergleich zur Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K für die Molenbrüche $x_{Ar} = 0; 0,5; 1$	107
Abbildung 5.18:	Selbstdiffusion und binäre Diffusion von Xenon und Krypton bei 302,6 K und 1 atm.....	108
Abbildung 5.19:	Literaturvergleich mit Daten von Kullnick [57] für Argon-Neon bei 293,15 K.....	109
Abbildung 5.20:	Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 1 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18)	115
Abbildung 5.21:	Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 2 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18)	115

Abbildung 5.22: Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 5 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18).....	116
Abbildung 5.23: Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 10 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18).....	116
Abbildung A.1: Aufbau einer (a) Zweistrahlholografie und einer (b) Einstrahlholografie bei transparenten Objekten	122
Abbildung A.2: Interferenzstreifengitter bei einem (a) Transmissions- und einem (b) Reflexionshologramm.....	123
Abbildung A.3: Momentaufnahme der räumlichen Ausbreitung einer Lichtwelle....	125
Abbildung A.4: Amplitudentransmission T_A einer Hologrammplatte als Funktion der Belichtungsenergie E_B	129
Abbildung A.5: Lichtstrahlweg durch ein eindimensionales Brechungsfeld	132
Abbildung B.1: Ausrichtung der Scherebene der Diffusionszelle auf dem optischen Tisch.....	135
Abbildung B.2: Reflexionsgrad von Glas ($n = 1,52$) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für senkrecht (s) und parallel (p) polarisiertes Licht [77]	137
Abbildung B.3: Ausrichtung des Laserstrahls parallel zum optischen Tisch mittels Autokollimation.....	139
Abbildung B.4: Auftreffwinkel von Objekt- und Referenzwelle auf die Hologrammplatte	140
Abbildung B.5: Grundintensität des Objektstrahls.....	143
Abbildung B.6: Interferenzstreifenbild einschließlich Intensitätsanalyse aufgrund von Positionsabweichungen des Hologramms	145
Abbildung B.7: Kamerabild des Kalibriermaßstabes mit ermittelten Intensitätsminima	147
Abbildung B.8: Intensitätsprofil des Kalibriermaßstabes mit ermittelten Intensitätsminima	147
Abbildung B.9: Vergrößerte Ansicht einer an die Intensitätswerte angepassten Parabel	147
Abbildung B.10: Pixelwerte der Intensitätsminima in Abhängigkeit von der Maßstabslänge	148
Abbildung B.11: Absolute Abweichungen der ermittelten Pixelwerte der Intensitätsminima von den aus der linearen Regression resultierenden Werten.....	148
Abbildung B.12: Interferenzbilder während der Diffusionsmessungen bei 293,15 K und Drücken von 1, 2, 5 und 10 bar	149
Abbildung C.1: Grafische Oberfläche des Programms "Betrieb"	151
Abbildung C.2: Grafische Oberfläche des Programms "Befüllung"	152
Abbildung C.3: Grafische Oberfläche des Programms "Bildaufnahme"	155

Abbildung C.4: Grafische Oberfläche des Programms "Intensitätsprofile und Kalibrierung"	157
Abbildung C.5: Grafische Oberfläche des Programms "Auswertung"	160
Abbildung C.6: Grafische Oberfläche des Programms "Brechungsindex"	162
Abbildung C.7: Grafische Oberfläche des Programms "Temperatur"	163

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht zu Diffusionsmessverfahren in Gasen.....	7
Tabelle 2.2: Übersicht zu Gasanalyseverfahren für die Konzentrationsbestimmung bei Diffusionsmessungen	19
Tabelle 3.1: Fülldrücke der pneumatischen Dichtung.....	56
Tabelle 3.2: Schritte bei der Verarbeitung der Hologrammplatten	70
Tabelle 4.1: Isotopenzusammensetzung von Neon	73
Tabelle 4.2: Ergebnisse der Brechungsindexmessungen an Argon und Neon bei $\lambda = 633 \text{ nm}$	78
Tabelle 4.3: Literaturübersicht zu Brechungsvirialkoeffizienten für Argon und Neon bei $\lambda = 633 \text{ nm}$	79
Tabelle 4.4: Absolute maximale Unsicherheiten der Eingangsgrößen für die Brechungsindexmessungen	81
Tabelle 4.5: Standardabweichungen für die lineare Regression der Brechungsindexmessungen	84
Tabelle 5.1: Druckvirialkoeffizienten von Argon [102] und Neon [104] sowie zweite gemischte Druckvirialkoeffizienten für Argon-Neon [105]	89
Tabelle 5.2: Koeffizienten für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, vgl. Gleichung (5.8).....	101
Tabelle 5.3: Koeffizienten für die Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, vgl. Gleichung (5.9).....	101
Tabelle 5.4: Literaturübersicht zu Diffusionskoeffizienten von Argon-Neon.....	102
Tabelle 5.5: Absolute maximale Unsicherheiten der Eingangsgrößen für die Diffusionsmessungen.....	114
Tabelle A.1: Übersicht zu verschiedenen Methoden der holografischen Interferometrie	121

Nomenklatur

Physikalische Größen

A	erster Virialkoeffizient
b	Breite der Diffusionszelle
B	zweiter Virialkoeffizient
C	dritter Virialkoeffizient
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
D_{opt}	optische Dichte
E	elektrische Feldstärke
E_{B}	Belichtungsenergie
f	Frequenz
f_{L}	Brennweite einer Linse
g	Gitterkonstante
h	plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität
k	Interferenzstreifenordnung bzw. Wellenzahl
K	Kontrast
L	Höhe der Diffusionszelle
l	Länge der Diffusionszelle
L_{opt}	optische Weglänge
m	Masse
M	molare Masse
n	Brechungsindex
n	Stoffmenge
\dot{n}	Stoffstromdichte
N_{A}	Avogadro-Konstante
p	Druck
P	Polarisation
r	Ortskoordinate
r	Senken- bzw. Quellterm
R	universelle Gaskonstante
R_{g}	Auflösung des Beugungsgitters
R_{m}	Molrefraktion
r_{S}	Laserstrahlradius
s	Dicke der lichtempfindlichen Schicht
S	spektrale Empfindlichkeit
T	Temperatur
t	Zeit
T_{A}	Amplitudentransmission

Tr	optische Transparenz
V	Volumen
W	Diffusionsgeschwindigkeit
w	Teilchengeschwindigkeit
x	horizontale Ortskoordinate quer zur Ausbreitungsrichtung
x	Molenbruch
y	horizontale Ortskoordinate in Ausbreitungsrichtung
z	vertikale Ortskoordinate
α	Grundtransmission
α_0	Polarisierbarkeit
β	Anstieg
δ	Achsenabschnitt
ε	Permittivität
η	Beugungswirkungsgrad
θ	Brewster-Winkel
λ	Wellenlänge
ν	kinematische Viskosität
ρ	Stoffmengendichte
σ	Stoßdurchmesser
τ	charakteristische Zeit
φ	Phase
ω	Kreisfrequenz

Tiefgestellte Indizes

0	Anfangszustand
B	Belichtung
exp	experimentell
g	geometrisch
i	schwere Gaskomponente
j	leichte Gaskomponente
l	linear
L	Lorentz-Regel
LB	Lochblende
lit	Literatur
M	Mischungseffekt
max	maximal
min	minimal
mix	Gasmischung
N	normalisiert
o	obere Halbzelle
O	Objektwelle
R	Brechung (Refraktion)
R	Referenzwelle

r	relativ
Reg	Regression
rek	rekonstruiert
S	Sorption
u	untere Halbzelle

Hochgestellte Indizes

0	Extrapolation zu $x = 0$
∞	Extrapolation zu $x = 1$
*	konjugiert komplex
d	Differenz
id	ideale Diffusion
s	Summe

Abkürzungen

Anz	Anzahl
CCD	Charge Coupled Device
Ch.-C.	Chapman-Cowling
extrapol.	extrapoliert
f	Funktion
F	Störfunktion
Fit	linear gefittet
konst	konstant
LED	Light Emitting Diode
p	parallel
PID	Proportional Integral Differential
s	senkrecht
s. d.	standard deviation
TEM	Transversaler Elektromagnetischer Mode
Δ	Differenz

1 Einleitung

Die durch Konzentrationsgradienten verursachte Diffusion ist neben der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Transporteigenschaft. Daten von Diffusionskoeffizienten werden zur Auslegung und Optimierung technischer Anlagen, bei der Bearbeitung umweltrelevanter Problemstellungen, aber auch für die Weiterentwicklung der kinetischen Theorie verdünnter und dichter Gase benötigt. So basieren beispielsweise die Gaschromatographie, Diffusions- und Dampfstrahlpumpen sowie Diffusions-Absorptionskältemaschinen auf dem Phänomen der Diffusion. Große Bedeutung kommt der Diffusion auch bei chemischen Reaktionen im großtechnischen Maßstab zu, weil Stofftransportvorgänge zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor werden und die Prozessführung und die Prozesskosten erheblich mitbestimmen können. Darüber hinaus sollen noch die Ausbreitung von Schadstoffen und der Gasaustausch in der Atmosphäre erwähnt werden, welche vor dem Hintergrund des Klimawandels mit zahlreichen Simulationsmodellen untersucht werden. Aufgrund der Vielzahl der Gase und Gasmischungen sowie dem mit ihrer Untersuchung verbundenen experimentellen Aufwand werden oft Abschätzungen zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten verwendet.

Die kinetische Theorie liefert Zusammenhänge zwischen den Transporteigenschaften in verdünnten Gasen und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Der binäre Gasdiffusionskoeffizient nimmt hierbei eine Sonderstellung ein, da er zum überwiegenden Teil durch die Wechselwirkungen zwischen den chemisch verschiedenen Komponenten und nur in geringem Maße durch die Wechselwirkungen zwischen den chemisch gleichen Komponenten bestimmt wird. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zusammensetzung des Gasgemisches beträgt demzufolge nur wenige Prozent, kann aber für genaue Untersuchungen nicht vernachlässigt werden. Experimentelle Daten binärer Diffusionskoeffizienten können zur Bestimmung von Wechselwirkungsparametern genutzt werden, mit denen dann andere Transporteigenschaften für binäre Gasmischungen abgeleitet werden können. Außerdem werden solche Daten verwendet, um Formalismen für die Diffusion in Gasmischungen mit mehr als zwei Komponenten zu entwickeln. Experimentell bestimmte Diffusionskoeffizienten mit geringen Unsicherheiten können auch zur Validierung von vollkommen theoretisch berechneten Werten genutzt werden, um eine zuverlässige Vorhersage in solchen Zustandsbereichen zu ermöglichen, in denen Messungen nur schwierig durchführbar sind.

Die Untersuchung der Diffusion in binären Gasmischungen mit Unsicherheiten kleiner als $\pm 1\%$ ist schwierig und wurde im Schrifttum nur von wenigen Autoren erreicht. Die führenden Arbeitsgruppen von Kerl in Braunschweig und Dunlop in Adelaide, Australien, haben ihre Arbeiten inzwischen eingestellt. Eine Loschmidt-Diffusionszelle, kombiniert mit interferometrischer Gasanalyse, ist die am besten geeignete absolute Messmethode zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion. Die Vorteile dieses Messverfahrens bestehen darin, dass die Konzentration als Funktion der Zeit direkt in der Gasmischung ohne Probeentnahme und Störung der Diffusion kontinuierlich bestimmt wird und dass die Messunsicherheit im Vergleich mit anderen Methoden gering ist.

Von Baranski [1] wurde in der eigenen Arbeitsgruppe erstmals eine Loschmidt-Diffusionszelle mit holografischer Interferometrie kombiniert, um Diffusionsmessungen in Gasmischungen durchzuführen. Aufgrund von Problemen bei der Konstruktion der Diffusionszelle konnte die angestrebte Messunsicherheit jedoch nicht erreicht werden. Die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Loschmidt-Diffusionszelle sollte für Drücke bis 10 bar und Temperaturen von 10 bis 80°C ausgelegt werden. Um Sorptionseffekte zu vermeiden, sollten keine Gleit- oder Schmiermittel verwendet werden. Dafür sind zwei Halbzellen mit rechteckigem Querschnitt fest übereinander angeordnet. Die Zellenhälften werden getrennt voneinander mit jeweils einem reinen Gas befüllt. Durch das Öffnen eines Schiebers im Mittelteil der Zelle wird die binäre Diffusion gestartet. Der Schieber wird von außen mittels Magneten und eines Schrittmotors bewegt, wodurch gewährleistet ist, dass keine bewegten Teile der Zelle nach außen gedichtet werden müssen. Um ein zuverlässiges Dichten der Halbzellen gegeneinander während des Befüllvorgangs mit den Gasen zu gewährleisten, wird eine pneumatisch wirkende elastomere Dichtung verwendet. Diese Konstruktion stellt einen wesentlichen Vorteil im Vergleich mit dem im Schrifttum üblichen Aufbau einer Scherenzelle dar und ermöglicht es, auch die Druckabhängigkeit der Diffusion zu untersuchen. Hierfür liegen im Schrifttum nur wenige Daten vor, da diese Abhängigkeit sehr gering ist. Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion sollte eine Flüssigkeits-Thermostatisierung für die Diffusionszelle entwickelt werden. Dabei sollten mögliche Temperaturgradienten minimiert werden, um den Einfluss von Thermodiffusion zu verhindern.

Der von Baranski [1] genutzte Aufbau zur holografischen Interferometrie in der unteren Halbzelle sollte verbessert und durch ein zweites optisches System für die obere Halbzelle erweitert werden. Damit sollte erreicht werden, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in einem Experiment über den gesamten Molenbruchbereich untersucht werden kann. Bei der Messung durchlaufen aufgeweitete Laserstrahlen die Fenster beider Halbzellen, und die mit Hilfe von Hologrammen entstehenden Interferenzbilder werden von Kameras aufgezeichnet. Die durch die Diffusion verursachten Brechungsindexänderungen in der sich ausbildenden Gasmischung resultieren in einem sich mit der Zeit verändernden Interferenzstreifenmuster, woraus die Konzentrationen, d. h. die Stoffmengendichten der Gase, und schließlich die Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Im Unterschied zur im Schrifttum üblichen einfachen Interferometrie wird die Konzentration dabei nicht nur als Funktion der Zeit, sondern auch als Funktion des Ortes erhalten. Die zusätzlich gewonnenen Informationen sollten zur Weiterentwicklung der Messtheorie genutzt werden.

Mit der gleichen Apparatur sollten auch Brechungsindexmessungen als Funktion der Dichte an reinen Gasen durchgeführt werden. Die hierbei erreichte Unsicherheit von $\pm 0,1 \%$ ist Voraussetzung für die angestrebte geringe Unsicherheit der Diffusionsmessungen von $\pm 0,5 \dots 1 \%$, welche zur Untersuchung der Konzentrations- und Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erforderlich ist. Die ermittelten ersten optischen Virialkoeffizienten der reinen Gase werden zur Auswertung der Diffusionsmessungen benötigt.

Die Leistungsfähigkeit der neu entwickelten Apparatur sollte durch Messungen am Modell-System Argon-Neon nachgewiesen werden. Ein System aus Edelgasen wurde ge-

wählt, da zuvor in der eigenen Arbeitsgruppe theoretische Rechnungen zu den Transporteigenschaften reiner Edelgase mit Hilfe der kinetischen Gastheorie durchgeführt wurden und diese auf Mischungen von einatomigen Gasen ausgedehnt werden sollten. Für das System Argon-Neon sind heutzutage quantenchemische *ab initio* Berechnungen der interatomaren Potenzialfunktion mit der erforderlichen Genauigkeit möglich. Mit der kinetischen Gastheorie können dann konzentrations- und temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten ermittelt und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Des Weiteren wurde das System Argon-Neon aufgrund des relativ schwachen Realgasverhaltens ausgewählt, da die Auswertung der Diffusionsmessungen mit der verfügbaren idealen Diffusionsgleichung weniger problematisch ist. Die mit der Apparatur gewonnenen neuen Resultate für die Konzentrations- und Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Argon-Neon sollten schließlich auch experimentellen Literaturdaten gegenübergestellt werden.

Im 2. Kapitel dieser Arbeit werden zunächst grundlegende Begriffe erläutert. Anschließend werden gebräuchliche Diffusionsmess- und Gasanalyseverfahren vorgestellt und hinsichtlich der Messabläufe und der erreichbaren Unsicherheiten bewertet. Des Weiteren werden die Theorie des Loschmidt-Verfahrens zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und die holografische Interferometrie zur Ermittlung der Konzentration behandelt. In Kapitel 3, das einen der Schwerpunkte der Arbeit bildet, werden die Diffusionszelle, die Thermostatisierung, die Mess-, Regel- und Befüllsysteme, die optischen Systeme sowie die praktische Umsetzung der holografischen Interferometrie beschrieben. Kapitel 4 widmet sich den Brechungsindexmessungen und deren Unsicherheitsanalyse. Die Diffusionsmessungen sind in Kapitel 5 wiedergegeben, das neben der Auswertung der Messungen einen umfangreichen Vergleich der Resultate mit Daten des Schrifttums und theoretischen Werten, aber auch eine detaillierte Analyse der Messunsicherheiten einschließt.

In drei Anhängen sind wesentliche Informationen und Details zusammengefasst, die für zukünftige Arbeiten mit der entwickelten Messapparatur von Bedeutung sind. Anhang A enthält Informationen, die zum Verständnis der verwendeten Methode der holografischen Interferometrie erforderlich sind. Im Anhang B sind apparative Details wiedergegeben. Die Programme zur Prozessvisualisierung und Automatisierung der Messabläufe und ihre Bedienung sind im Anhang C erläutert.

2 Messverfahren

2.1 Überblick zum Messverfahren

2.1.1 Begriff und Arten der Diffusion

Die Diffusion ist ein Stofftransport, der durch eine Ungleichverteilung von Teilchen hervorgerufen wird und zu einer vollständigen Gleichverteilung führt (thermodynamisches Gleichgewicht). Die Durchmischung beruht auf der thermischen Eigenbewegung der Teilchen, der brownischen Molekularbewegung. Bei einer ungleichmäßigen Verteilung bewegen sich statistisch mehr Teilchen aus Bereichen hoher in Bereiche geringer Konzentration als umgekehrt, wodurch ein Stofftransport entgegen dem Konzentrationsgradienten resultiert.

Abbildung 2.1 veranschaulicht verschiedene Arten der Diffusion für die Komponenten i und j , wobei grundsätzlich zwei Fälle unterschieden werden: Interdiffusion (gegenseitige Diffusion) und Intradiffusion (Selbstdiffusion) [2, 3]. Intradiffusion ist der Transport von Teilchen der Substanz i oder j in einem System, welches im einfachsten Fall nur aus dieser Substanz besteht. Dieser Vorgang wird als Selbstdiffusion bezeichnet und ist ein Modell zur Beschreibung der brownischen Molekularbewegung im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Selbstdiffusion ist durch die Verfolgung der Bewegung isotopischer Tracer derselben Substanz quantifizierbar. In Abbildung 2.1 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{ii} und D_{jj} der reinen Komponenten bei den Molenbrüchen $x_i = 1$ und $x_j = 1$ dargestellt.

Die Selbstdiffusion ist nicht nur auf ein Einkomponentensystem beschränkt; die regellose Bewegung von Teilchen der Substanzen i oder j in einem System, welches aus dem binären Gemisch dieser Substanzen besteht, entspricht den Selbstdiffusionskoeffizienten D_i und D_j . Dieser Teilchentransport kann durch den Einsatz von isotopischen Tracern der Substanzen i oder j bei festen Zusammensetzungen im gesamten Molenbruchbereich beobachtet werden, vgl. Abbildung 2.1. Durch Extrapolation zu den Molenbrüchen $x_i = 0$ und $x_j = 0$ werden die Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^0 und D_j^0 erhalten, wobei die Teilchenzahl der mit Tracern versehenen Komponente verschwindet.

Die Interdiffusion erfolgt in einem mindestens binären System, in welchem ein Konzentrationsgradient vorhanden ist und daher kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt. Der resultierende Teilchentransport wird als gegenseitige bzw. ficksche Diffusion bezeichnet. Dabei diffundieren die Teilchen der Komponenten i und j , bis die Konzentration bzw. Teilchendichte überall gleich ist. Der binäre Diffusionskoeffizient wird mit D_{ij} bezeichnet, vgl. Abbildung 2.1. Bei $x_i = 0$ ist der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij}^0 gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^0 und bei $x_j = 0$ gilt $D_{ij}^\infty = D_j^0$.

Prinzipiell gibt es zwei binäre Diffusionskoeffizienten D_{ij} und D_{ji} . Treten keine Volumenänderungen während des Diffusionsvorgangs auf, d. h. sind in dem betrachteten idealen System beide Teilchensorten gleich groß, so muss jedes wegdiffundierende

Teilchen der einen Komponente durch ein Teilchen der anderen Komponente ersetzt werden. Die Teilchenströme sowie die Konzentrationsgradienten müssen daher, abgesehen vom Vorzeichen, gleich sein. Für diesen Fall gilt $D_{ij} = D_{ji}$. Mathematisch wird dieser Diffusionsvorgang mit den Fickschen Gesetzen beschrieben, vgl. Abschnitt 2.2.2. Bei der bildlichen Darstellung der binären Diffusion in Abbildung 2.1 wird angenommen, dass die Molenbruchabhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten aus einer kontinuierlichen Bestimmung der Konzentration als Funktion der Zeit erhalten wird. Ausgehend von den reinen Komponenten i und j gleicht sich dabei der Molenbruch bis $x_i = x_j = 0,5$ an.

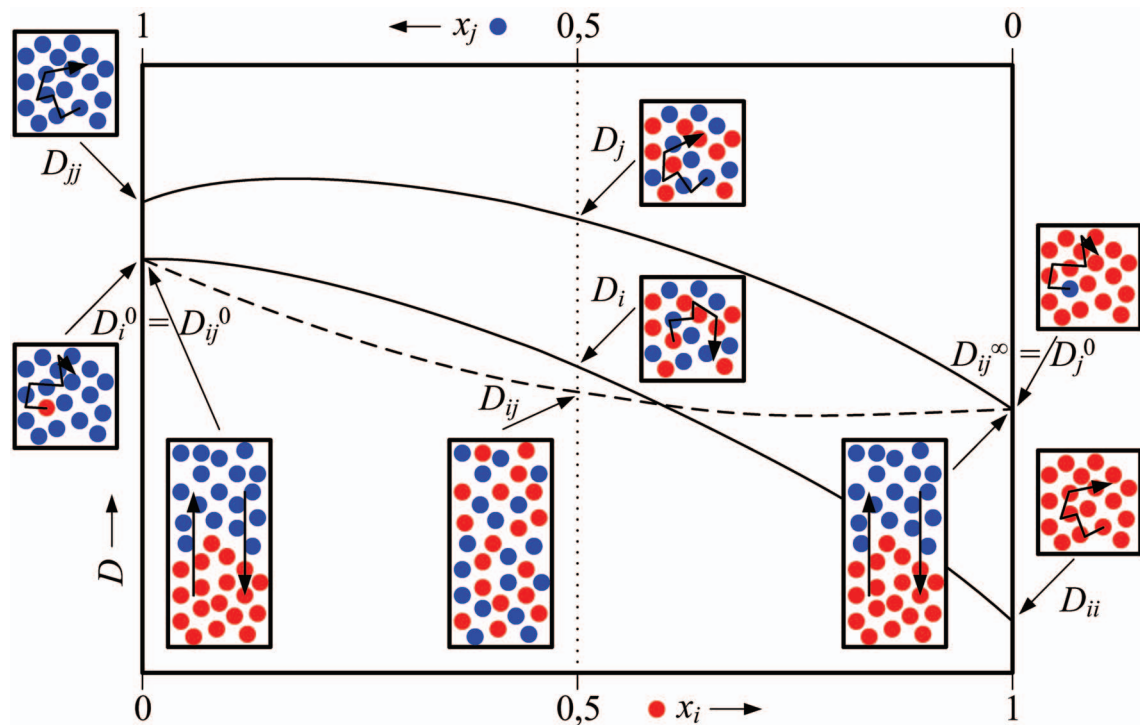


Abbildung 2.1: Selbstdiffusion — und gegenseitige Diffusion - - - in einem binären Gemisch

Triebkraft der Diffusion kann außer einem Konzentrationsgradienten auch ein Temperatur- oder Druckunterschied oder eine äußere Kraft sein [4, 5]. So beschreibt die Thermodiffusion die Bewegung von Teilchen als Folge eines Temperaturgradienten. Dieser als Soret-Effekt bekannte Prozess kann zur Trennung von Fluiden genutzt werden und tritt auch auf natürliche Weise, z. B. in ausgedehnten Ölfeldern, auf. Der umgekehrte Effekt, d. h. die Entstehung von Wärme bei der Mischung realer Fluide, wird als Dufour-Effekt bezeichnet. Dabei kühlt sich diejenige Komponente ab, die bei der Thermodiffusion die kältere Region bevorzugt; entsprechend gilt auch das Umgekehrte. Die Auswirkungen des Dufour-Effekts auf die Diffusion wurden von Ljunggren [6] näher untersucht und können durch eine geeignete Dimensionierung der Diffusionszelle gering gehalten werden.

Druckdiffusion kann innerhalb einer Fluidmischung durch einen Druckgradienten hervorgerufen werden, welcher z. B. durch eine Zentrifuge aufgeprägt wird oder einem hydrostatischen Druckgefälle entspricht. Hierbei diffundiert die leichtere Komponente in Richtung des niedrigeren Druckes und umgekehrt. Eine numerische Abschätzung von

Jescheck [7] zeigte, dass die durch hydrostatische Druckdiffusion verursachten Effekte unterhalb der Auflösungsgrenze einer interferometrischen Gasanalyse liegen und somit im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigt werden können.

Hat eine äußere Kraft auf verschiedene Komponenten einer Fluidmischung eine unterschiedliche Wirkung, tritt die sogenannte Zwangsdiffusion auf. Ein Beispiel hierfür ist die Diffusion von Ionen in einem Elektrolyten beim Anlegen eines elektrischen Feldes.

Durch Thermo-, Druck- und Zwangsdiffusion wird ein Konzentrationsgradient aufgebaut, welcher eine molekulare Konzentrationsdiffusion entgegen dem Gradienten verursacht. Dabei können sich mehrere Diffusionsarten überlagern, was in einem Gleichgewichtszustand des Stofftransportes resultiert.

Einen Sonderfall der Diffusion stellt die Knudsen-Diffusion dar, bei der die Teilchen öfter mit Fließbegrenzungen als mit anderen Teilchen zusammenstoßen. Dies tritt auf, wenn die mittlere freie Weglänge der Teilchen größer ist als eine geometrische Beschränkung. Ein Beispiel hierfür ist die Diffusion von verdünnten Gasen in porösen Medien oder Kapillaren.

2.1.2 Diffusionsmessverfahren in Gasen

Es wurden zahlreiche Verfahren entwickelt, um die in dieser Arbeit betrachtete binäre Konzentrationsdiffusion von Gasen zu erforschen. Im Folgenden werden die Diffusionsmessverfahren, mit denen der Diffusionsvorgang in einer entsprechenden Apparatur experimentell untersucht wird, getrennt von den Gasanalyseverfahren, mit denen die Konzentration der Gasmischung bestimmt wird, vgl. Abschnitt 2.1.3, erläutert. Dies ist sinnvoll, da ein Diffusionsmessverfahren mit verschiedenen Gasanalyseverfahren kombiniert werden kann, woraus unterschiedliche Messunsicherheiten resultieren. Eine Übersicht hierzu gaben Kerl und Jescheck [8]. Die Leistungsfähigkeit verschiedener Diffusionsmessverfahren wurde auch von Marrero und Mason [9], Li und Wakeham [10], Dunlop *et al.* [11] sowie Jescheck [12] diskutiert und bewertet. Eine grundsätzliche Einteilung kann nach dem zeitlichen Ablauf des Diffusionsvorgangs in stationäre [13-16], quasistationäre [17-35] und instationäre [6, 7, 25, 36-68] Verfahren erfolgen. In der nachstehenden Tabelle sind die gebräuchlichsten Diffusionsmessverfahren an Gasen aufgeführt; weitere sind in den Arbeiten von Marrero und Mason [9] sowie von Jescheck [12] beschrieben. Die in der Tabelle angegebenen Unsicherheiten der gemessenen Diffusionskoeffizienten resultieren aus der Summe der Unsicherheiten des Diffusionsmessverfahrens und des Gasanalyseverfahrens. Die Druckbereiche beziehen sich auf die tatsächlichen Drücke, bei denen die Messungen in der Diffusionszelle durchgeführt wurden. Zumeist sind in den Arbeiten der Autoren auch auf 1 bar oder 1 atm reduzierte Werte für die Diffusionskoeffizienten angegeben.

Tabelle 2.1: Übersicht zu Diffusionsmessverfahren in Gasen

Messverfahren	Autoren	Unsicherheit	<i>T</i> -Bereich	<i>p</i> -Bereich
stationär				
Rückdiffusion	Harteck u. Schmidt [13] Reus <i>et al.</i> [14, 15]	±2...5 %	20...293 K 300...1300 K	<< 1 bar
Punkt- Quellen- Technik	Walker u. Westenberg [16]	±5 %	300...1150 K	<< 1 bar
quasistationär				
Zwei- Kammer- Methode	Ney u. Armistead [18]		300 K	≤ 1 bar
	van Heijningen <i>et al.</i> [19, 20]	absolut: ±1...2 %	65...400 K	≤ 1 bar
	Trappeniers u. Mich. [21]	relativ:	298 K	< 137 bar
	Cain u. Taylor [22, 23]	±0,1...0,3 %	350...1300 K	≤ 1 bar
	Dunlop u. Mitarbeiter [24-30]	(±0,7 %)	195...400 K	≤ 1 bar
Verdamp- fungsröhre	Stefan [31]		293...298 K	1 atm
	Lee u. Wilke [32]	±10 %	298 K	
	Rossié [33]		353...573 K	
	Siddiqi <i>et al.</i> [34, 35]		307...467 K	
instationär				
Kataphorese	Freudenthal [36] Hogervorst [37, 38]	±2...3 %	300...600 K 300...1400 K	<< 1 bar
Taylor- Dispersion (Gaschroma- tographie)	Giddings u. Seager [40, 41]	±5 %	293..300 K	0,85 bar
	Wasik u. McCulloh [42]		77...400 K	1...2 bar
	Evans u. Kenney [43]		286...292 K	1...4 bar
	Wakeham u. Slater [44, 45]	±2...3 %	300...700 K	1 bar
Loschmidt- Verfahren (geschlossene Röhre)	Loschmidt [47, 48]	±5...10 %	252...294 K	1 bar
	Boyd <i>et al.</i> [50]		298 K	
	Ljunggren [6]	±1...3 %	293 K	1 bar
	Gotoh u. Mitarb. [51-53]		298...438 K	
	Kerl u. Mitarbeiter [7, 54-59]	±1...2 %	274...400 K	0,1...1 bar
	Dunlop u. Mitarbeiter [25, 60-63]	±0,1...0,2 % (±0,5 %)	300 K	1 bar
	Shankland u. Dunl. [66]	±0,7 %	300...323 K	1...25 bar
	Sigmund [67] Rohling <i>et al.</i> [68]	±10 %	311...378 K keine Angabe	< 200 bar 1 bar

2.1.2.1 Stationäre Diffusionsmessverfahren

Bei stationären Diffusionsmessverfahren liegt ein zeitlich konstanter Konzentrationsgradient längs einer betrachteten Koordinate der Diffusionszelle vor. Zu diesen Verfahren gehören die Methode der Rückdiffusion sowie die Punkt-Quellen-Technik.

Bei der Methode der Rückdiffusion strömt ein Trägergas laminar mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch ein Rohr konstanten Querschnitts. Durch ein kleineres Rohr strömt eine wesentlich geringere Menge einer zweiten Komponente seitlich hinzu. Das Spurengas wird mit dem Trägergas mitgeführt, diffundiert aber auch entgegengesetzt zur Strömungsrichtung. Dabei stellt sich ein stationärer Zustand mit einer konstanten Konzentration des Spurengases in Strömungsrichtung ein, während entgegen der Strömungsrichtung eine abfallende Konzentration zu beobachten ist, vgl. Abbildung 2.2.

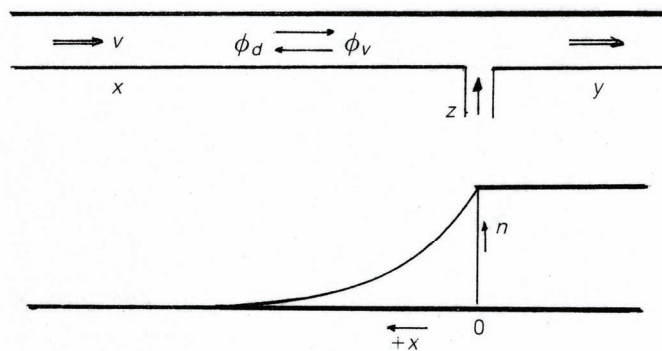


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Methode der Rückdiffusion [14]

Hierin sind x , y und z die drei relevanten Rohrabschnitte, v die Geschwindigkeit des Trägergases, n die Konzentration des Spurengases, und ϕ_d sowie ϕ_v sind die Stoffströme in und entgegen der Strömungsrichtung. Die Methode der Rückdiffusion wurde von Harteck und Schmidt [13] entwickelt und für tiefe Temperaturen ab 20 K eingesetzt. Die Drücke müssen dabei aufgrund der laminaren Strömungsverhältnisse sehr gering gehalten werden. Von Reus *et al.* [14, 15] wurden mit einer Apparatur aus Quarzglas Messungen bis 1300 K durchgeführt. Zur Bestimmung der Konzentration wurden Proben der Gasmischung an verschiedenen Stellen des Rohres entnommen und massenspektrometrisch analysiert, woraus der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} berechnet werden konnte. Die Unsicherheit des Verfahrens beträgt $\pm 2 \dots 5 \%$ [8, 10].

Die Punkt-Quellen-Technik wurde von Walker und Westenberg [16] entwickelt. Bei dieser Methode strömt die Spurenmenge eines Gases aus einer dünnen Kapillare kontinuierlich in gleicher Richtung in den Strom eines Trägergases. Innerhalb des Trägergases breitet sich das Spurengas durch Diffusion aus. Dabei entsteht ein stationäres Konzentrationsprofil, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. In dieser sind Q der Volumenstrom sowie C die Konzentration des Spurengases, und U ist die Geschwindigkeit des Trägergases. Aus dem Konzentrationsprofil, welches durch Probenentnahme mit einer Sonde in Abhängigkeit von den Koordinaten r und x bestimmt werden kann, wird der Diffusionskoeffizient berechnet. Die Punkt-Quellen-Technik wurde insbesondere für Messungen bei hohen Temperaturen eingesetzt, wobei die Unsicherheiten etwa $\pm 5 \%$ betragen [9].

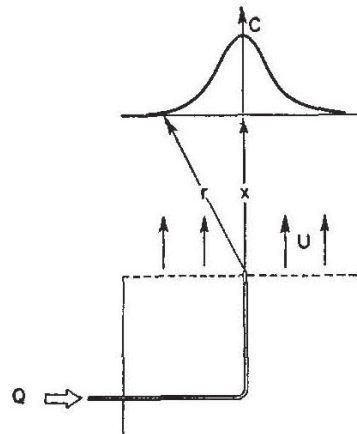


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Punkt-Quellen-Technik [16]

2.1.2.2 Quasistationäre Diffusionsmessverfahren

Bei den quasistationären Diffusionsmessverfahren liegt ein zeitlich konstanter Konzentrationsgradient nur bedingt vor, wie im Folgenden beschrieben wird. Zu diesen Verfahren gehören die Zwei-Kammer-Methode sowie die Methode der Verdampfungsröhre.

Bei der Zwei-Kammer-Methode, die ein weit verbreitetes Verfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Gasen ist, sind zwei vertikal angeordnete Kolben, welche mit binären Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung oder zwei reinen Gasen befüllt werden können, über ein dünnes Rohr miteinander verbunden. Zur Verbindung der Kammern wird beispielsweise ein Hahn in der Mitte der Kapillare geöffnet. Die Diffusion erfolgt nun in der Verbindungskapillare, wobei der Konzentrationsgradient als konstant angenommen wird.

Abbildung 2.4 zeigt die schematische Darstellung einer Zwei-Kammer-Diffusionszelle. Hierin sind a der Kapillarradius, V_B und V_T die Volumina der unteren und oberen Kammer, und z ist die Ortskoordinate. Für das Diffusionsexperiment werden folgende Annahmen getroffen: das Volumen der Kapillare und der Zuleitungen ist vernachlässigbar klein, innerhalb der Kammern liegt kein Konzentrationsgradient vor, Temperatur und Druck sind konstant, der Diffusionskoeffizient ist unabhängig von der Konzentration, und die Gasmischung verhält sich ideal, d. h. das Auftreten von Mischungsenthalpie und Mischungsvolumen wird vernachlässigt. Dadurch kann ein quasistationärer Teilchenfluss durch die Kapillare angenommen werden. Die Konzentrationen ändern sich innerhalb der Kammern exponentiell mit der Zeit und können beispielsweise massenspektrometrisch ermittelt werden. Der Diffusionskoeffizient lässt sich aus einer Relaxationszeit berechnen, welche die kleiner werdende Differenz der Konzentrationen beinhaltet. Die hierfür genutzte Arbeitsgleichung wurde von Barnes [17] entwickelt, während die erste Zwei-Kammer-Diffusionszelle von Ney und Armistead [18] gebaut wurde. Die getroffenen Annahmen sind am ehesten bei geringen Drücken und kleinen Konzentrationsgradienten erfüllt, wie van Heijningen *et al.* [19, 20] feststellten. Daher werden bei dieser Methode zumeist keine reinen Gase, sondern Gasgemischungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig unterscheiden, in die Diffusionszelle eingefüllt. Der resultierende Diffusionskoeffizient wird dann dem mittleren Molenbruch des

Experiments zugeordnet. Um die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten über den gesamten Molenbruchbereich bestimmen zu können, ist eine entsprechende Anzahl an Einzelexperimenten erforderlich. Trappeniers und Michels [21] gelang es, Messungen bis zu einem Druck von 137 bar durchzuführen. Cain und Taylor [22, 23] entwickelten eine Zwei-Kammer-Apparatur für den Hochtemperaturbereich. Die erreichten Unsicherheiten liegen bei $\pm 1 \dots 2$ % [9].

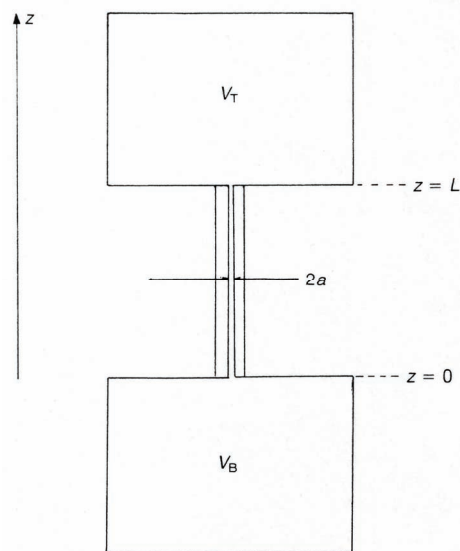


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Zwei-Kammer-Diffusionszelle [10]

Mit der Einführung von Korrekturen kann die Genauigkeit der Methode weiter erhöht werden. Da in der Realität der Konzentrationsgradient nicht auf die Verbindungskapillare begrenzt ist, wurde von Yabsley und Dunlop [24] eine Längenkorrektur durchgeführt. Diese Autoren diskutierten auch die Knudsen-Diffusion, die in der Kapillare auftritt, sobald die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in die Größenordnung des Kapillardurchmessers kommt. Die bei niedrigen Drücken gemessenen und auf Atmosphärendruck extrapolierten Diffusionskoeffizienten können eine veränderte Temperaturabhängigkeit aufweisen, wie Kerl und Jescheck [8] feststellten. Von Arora *et al.* [25] aus der Arbeitsgruppe von Dunlop wurde vorgeschlagen, die Zwei-Kammer-Methode als relatives Messverfahren zu nutzen und mit bekannten Werten für die Diffusionskoeffizienten zu kalibrieren, die mit dem Loschmidt-Verfahren ermittelt wurden. Dadurch werden die Einflüsse geometrischer Unsicherheiten der Zwei-Kammer-Diffusionszelle eliminiert. Messungen nach diesem relativen Verfahren wurden von Arora *et al.* [26] sowie Trengove und Dunlop [27] durchgeführt, wobei die Konzentrationsdifferenz zwischen beiden Kammern mit Thermistoren bestimmt wurde. Trengove *et al.* [28, 29] modifizierten die genutzte Zwei-Kammer-Diffusionsapparatur für den Einsatz im Temperaturbereich von 195...400 K. In [30] beurteilten Dunlop und Bignell die Unsicherheit der Messungen mit $\pm 0,3$ %, während Dunlop *et al.* [11] sogar nur von $\pm 0,1 \dots 0,2$ % für ihre Messungen ausgingen. Dabei wurde angenommen, dass bei Raumtemperatur die Reproduzierbarkeit mit der Unsicherheit gleichgesetzt werden kann, was sicher nicht zulässig ist. Analysiert man das Loschmidt-Verfahren zur Bestimmung der für die Kalibrierung verwendeten Diffusionskoeffizienten, so erhält man hierfür bereits eine Unsicherheit von $\pm 0,5$ %, vgl. Abschnitt 2.1.2.3. Hinzu kommt die Unsicherheit für die Kalibrierung,

welche von Arora *et al.* [25] mit $\pm 0,1\%$ angegeben wurde. Bei Berücksichtigung weiterer Unsicherheiten des Zwei-Kammer-Diffusionsexperiments, ist eine Gesamtunsicherheit kleiner als $\pm 0,7\%$ sicherlich nicht zu erwarten.

Ein weiteres quasistationäres Diffusionsmessverfahren ist die von Stefan [31] entwickelte Methode der Verdampfungsröhre, welche zur Untersuchung der Diffusion von Dampf-Gas-Mischungen eingesetzt wird. Hierbei wird der untere Teil eines Rohres mit einer Flüssigkeit gefüllt, während sich darüber ein ruhendes Gas befindet. Die Verdampfungsrate der Flüssigkeit resultiert aus der Diffusion des Dampfes durch das Gas. Durch einen kontinuierlichen Gasstrom über dem offenen Ende der Röhre werden quasistationäre Diffusionsbedingungen erreicht. Die Methode ist in der folgenden Abbildung veranschaulicht.

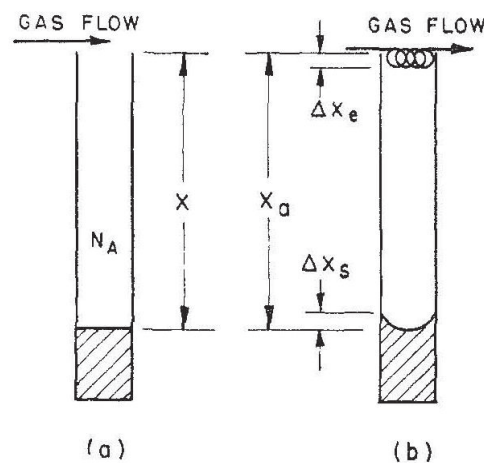


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Methode der Verdampfungsröhre [32]

Hierin sind N_A die Verdampfungsrate der Komponente A und x die Diffusionslänge. Aufgrund von entstehenden Wirbeln und Turbulenzen durch den Gasstrom (Δx_e) und wegen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit (Δx_s) muss die Diffusionslänge korrigiert werden, was mit gewissen Unsicherheiten verbunden ist. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit gering ist und sich dadurch die Höhe der Flüssigkeitssäule nur wenig ändert sowie dass sich das Gas nicht in der Flüssigkeit löst. Somit kann ein konstanter Konzentrationsgradient zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der oberen Röhrenöffnung angenommen werden, was in einem konstanten Stoffmengenfluss des Dampfes resultiert. Die Gleichgewichtskonzentration wird durch den Dampfdruck der Flüssigkeit bestimmt, welcher von der Versuchstemperatur abhängt. Der Diffusionskoeffizient wird aus der Verdampfungsrate berechnet. Die Methode der Verdampfungsröhre wurde intensiv genutzt, ist aber durch große Unsicherheiten von ca. $\pm 10\%$ charakterisiert [9]. Lee und Wilke [32] bestimmten unter anderem den Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in Luft bei 298 K und führten einen Literaturvergleich mit elf Autoren durch. Mit einer modifizierten Methode, bei der die Verdampfung nicht an einer offenen Flüssigkeitsoberfläche erfolgt, konnten von Rossié [33] Diffusionsmessungen bis 573 K durchgeführt werden. In neueren Arbeiten von Siddiqi *et al.* [34, 35] wurde das Verfahren auf leicht verdampfende Feststoffe ange-

wendet, wobei der Massenverlust der Proben mittels Thermogravimetrie im Temperaturbereich von 307...467 K bestimmt wurde.

2.1.2.3 Instationäre Diffusionsmessverfahren

Bei den instationären Diffusionsmessverfahren ändert sich die Konzentration bzw. der Konzentrationsgradient in dem betrachteten Bereich kontinuierlich mit der Zeit. Daher kann eine vorhandene Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten direkt beobachtet werden. Zu diesen Verfahren gehören die Methode der Kataphorese, die Taylor-Dispersion und das in dieser Arbeit verwendete Loschmidt-Verfahren.

Das Verfahren der Kataphorese wurde von Freudenthal und Hogervorst [36-38] entwickelt und bei Temperaturen bis 1400 K eingesetzt. Bei dieser Methode wird ein binäres Gasgemisch in einer Entladungsröhre durch eine angelegte Gleichspannung ionisiert, vgl. Abbildung 2.6. Aufgrund unterschiedlicher Ionisierungspotenziale der Gase erfolgt eine kataphoretische Trennung, wobei sich die Ionen des leichter ionisierbaren Gases zur Kathode bewegen, sodass ein Konzentrationsgradient aufgebaut wird. Nach dem Erreichen eines stationären Zustandes wird die Spannung abgeschaltet, wodurch der Diffusionsvorgang beginnt. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird die Konzentration z. B. mittels massenspektrometrischer Gasanalyse als Funktion von Ort und Zeit ermittelt. Die Unsicherheit des Verfahrens beträgt etwa $\pm 2...3\%$ [10, 38].

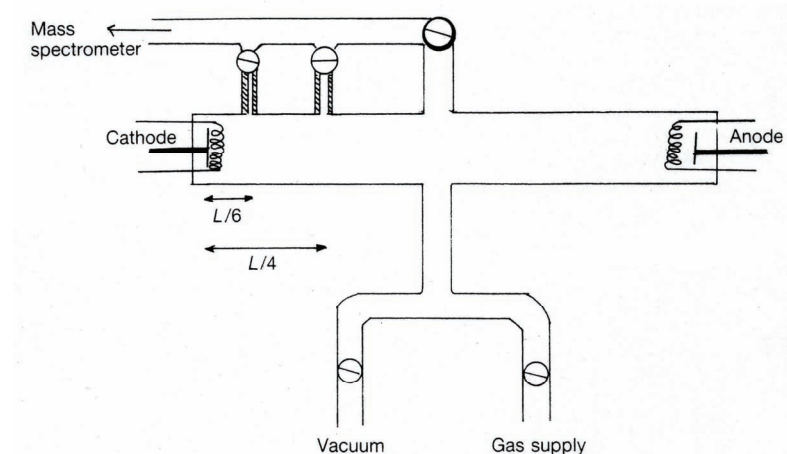


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Methode der Kataphorese [10]

Das Verfahren der Taylor-Dispersion wurde ursprünglich von Taylor [39] zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten entwickelt. Giddings und Seager [40, 41] sowie Wasik und McCulloh [42] gelang es, das Verfahren auf Gase anzuwenden, wobei es dann einer gaschromatographischen Technik entspricht. Dabei wird die Spurenmenge einer Gasprobe in den laminaren Strom eines Trägergases injiziert, woraufhin sich der Probenpeak durch Diffusion in Abhängigkeit von der Laufzeit durch das Rohr verbreitert. Die nachstehende Abbildung zeigt die Taylor-Dispersionsapparatur von Evans und Kenney [43].

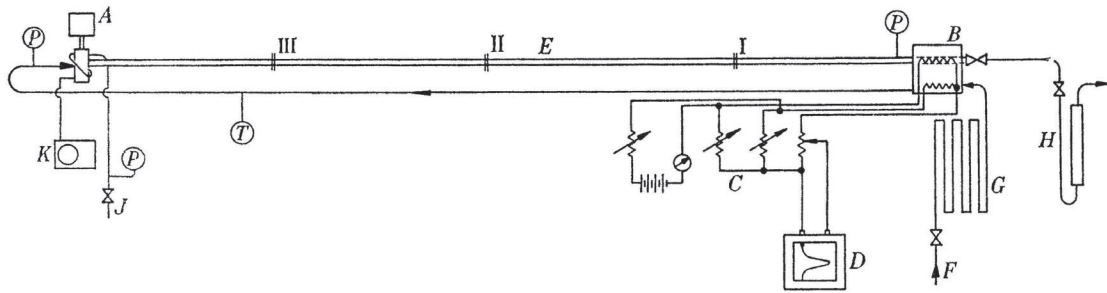


FIGURE 1. *Apparatus.* A, Injection valve; B, katharometer; C, Wheatstone bridge; D, 1 mV recorder; E, diffusion tube; F, carrier gas source; G, drying tubes; H, flow measurement; J, sample gas source; K, vacuum pump; P, pressure measurement; T, temperature measurement.

Abbildung 2.7: Taylor-Dispersionsapparatur von Evans und Kenney [43]

Die Gasprobe J wird mittels des Ventils A in das Diffusionsrohr E injiziert, in welchem das Trägergas F strömt. Am Ende des Rohres wird mit Hilfe eines Katharometers B (Wärmeleitfähigkeitssensor) das radial gemittelte Konzentrationsprofil bestimmt. Unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und des Rohrradius, kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Im Unterschied zur Diffusion in flüssigen Phasen ergibt sich bei Gasmischungen geringerer Dichte, aufgrund der wesentlich größeren Diffusionskoeffizienten, eine stärkere Peakverbreiterung in axialer Richtung. Hieraus resultieren im Vergleich zu flüssigen Mischungen, bei denen Unsicherheiten von $\pm 1\%$ erreicht werden [10], größere Unsicherheiten von bis zu $\pm 5\%$ [9]. In späteren Arbeiten wurden von Wakeham und Slater [44, 45] Unsicherheiten von $\pm 2 \dots 3\%$ erreicht.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Verfahren wurde erstmals 1863 von Graham [46] vorgeschlagen und dann 1870 von Loschmidt [47, 48] zu einer vielversprechenden, absoluten Messmethode entwickelt. Beim Loschmidt-Verfahren besteht die Diffusionszelle aus einer geschlossenen Röhre mit konstantem Querschnitt. Das Volumen ist in zwei Halbzellen unterteilt, die getrennt voneinander mit jeweils einem Gas oder Gasmischungen unterschiedlicher Konzentration befüllt werden. Dabei befindet sich das Gas mit der größeren Dichte in der unteren Halbzelle, das mit der kleineren Dichte in der oberen. Zum Start der Diffusion werden die Halbzellen miteinander verbunden, wodurch sich ein eindimensionaler Diffusionsvorgang ausbildet. Die Konzentration ändert sich dabei kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit. Die Diffusionszelle von Loschmidt [47, 48] bestand aus einem vertikal angeordneten Glasrohr mit einer Länge von 975 mm und einem Durchmesser von 26 mm. In der Mitte teilte ein Schieber in Form eines dünnen Stahlbleches das Glasrohr, während die Gase an den verschlossenen Enden über Hähne eingefüllt wurden. Durch Öffnen des Schiebers wurde die Diffusion gestartet, und nach einer gewissen Zeit wurden die Halbzellen wieder voneinander getrennt. Die Konzentration in den Halbzellen wurde mittels einer Absorptionsanalyse bestimmt, woraus der Diffusionskoeffizient berechnet werden konnte. Aufgrund der recht großen Unsicherheit der Gasanalyse, vgl. Tabelle 2.2, resultierten Unsicherheiten von $\pm 5 \dots 10\%$ für die von Loschmidt durchgeführten Diffusionsmessungen [49].

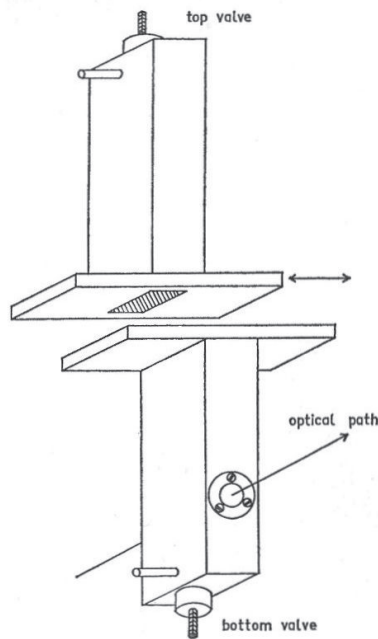


Abbildung 2.8: Loschmidt-Diffusionszelle von Ljunggren [6]

Abbildung 2.8 zeigt eine von Ljunggren [6] entwickelte Loschmidt-Diffusionszelle. Hier bestehen die Halbzellen aus Hohlquadraten, die durch Metallfedern an den Flanschen zusammengehalten werden. Das Trennen und Verbinden der Halbzellen erfolgt durch eine Scherbewegung der oberen Halbzelle, weshalb derartige Loschmidt-Zellen auch als Scherenzellen bezeichnet werden. Der Anfangszustand der Diffusion ist durch eine scharfe Grenze zwischen den Gasen unterschiedlicher Konzentration charakterisiert. Um die Bewegung und Abdichtung der oberen Halbzelle zu gewährleisten, muss in der Scherebene ein Schmierfilm aufgetragen werden. Dadurch kann es zu Problemen durch Sorption und Desorption von Gasen kommen; zugleich wird der nutzbare Druckbereich beschränkt. Die Konzentration wurde von Ljunggren kontinuierlich als Funktion der Zeit bis zum Ende des Diffusionsvorgangs aus einer interferometrischen Messung des Brechungsindex in der unteren Halbzelle bestimmt. Diese differenzielle Konzentrationsanalyse hat den Vorteil, dass eventuelle Störungen im Diffusionsablauf direkt beobachtet werden können. Wird die Diffusionszelle vor dem Start der Diffusion mit zwei reinen Gasen befüllt, kann die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in einem Experiment im halben Molenbruchbereich $0,5 < x_i < 1$ der schwereren Komponente untersucht werden. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten verwendete Ljunggren die integrierte Lösung der Diffusionsgleichung, welche dem zweiten Fickschen Gesetz entspricht, vgl. Abschnitt 2.2.3. Ljunggren bezog sich in seiner Arbeit auf Boyd *et al.* [50], die bereits zuvor Diffusionsmessungen in einer Loschmidt-Zelle mit interferometrischer Gasanalyse durchführten, und berücksichtigte zusätzlich auftretende Mischungsvolumeneffekte. Von Gotoh *et al.* [51, 52] wurde eine ähnliche Loschmidt-Zelle entwickelt und im Temperaturbereich von 298...438 K eingesetzt. Stewart *et al.* [53] aus der gleichen Arbeitsgruppe analysierten weitere Störungen des idealen Diffusionsvorgangs und versuchten, die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sowie den Einfluss von Sorptionseffekten in der Diffusionsgleichung zu berücksichtigen. Gotoh *et al.* [52] schätzten die Unsicherheiten ihrer Messungen mit

$\pm 1\%$ ab. Marrero und Mason [9] beurteilten die Unsicherheiten für Messungen bis 1970 generell mit $\pm 1 \dots 3\%$.

In der Arbeitsgruppe von Kerl [7, 54-59] wurde die in Abbildung 2.9 dargestellte Loschmidt-Diffusionszelle aufgebaut und zu einem präzisen Messinstrument entwickelt. Die Konzentration wurde zunächst nur in der unteren Halbzelle interferometrisch bestimmt. Um die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im gesamten Molenbruchbereich $0 < x_i < 1$ untersuchen zu können, ist eine Gasanalyse in beiden Halbzellen erforderlich. Dies wurde von Jescheck [7] in zwei unabhängigen Experimenten realisiert, indem die Loschmidt-Zelle mit einem fest verbundenen Michelson-Interferometer um 180° gedreht wurde. Kullnick [57] entwickelte ein zweites Interferometer für die obere Halbzelle dieser Diffusionsapparatur, sodass die Ergebnisse aus einem simultanen Experiment abgeleitet werden konnten. Zur Auswertung der Messungen wurde von Kerl und Mitarbeitern [7, 58, 59] eine umfangreiche Störungsrechnung entwickelt. In den Arbeiten [8] und [55] wird für das Loschmidt-Verfahren in Kombination mit interferometrischer Gasanalyse eine erreichbare Unsicherheit von kleiner $\pm 1\%$ angegeben. Aufgrund von mechanischen Instabilitäten sowie auftretenden Hintergrundstreifenverschiebungen der Interferometer als Folge von Temperaturänderungen konnten von Kullnick [57] jedoch nur Unsicherheiten von $\pm 1 \dots 2\%$ bei Raumtemperatur erreicht werden.

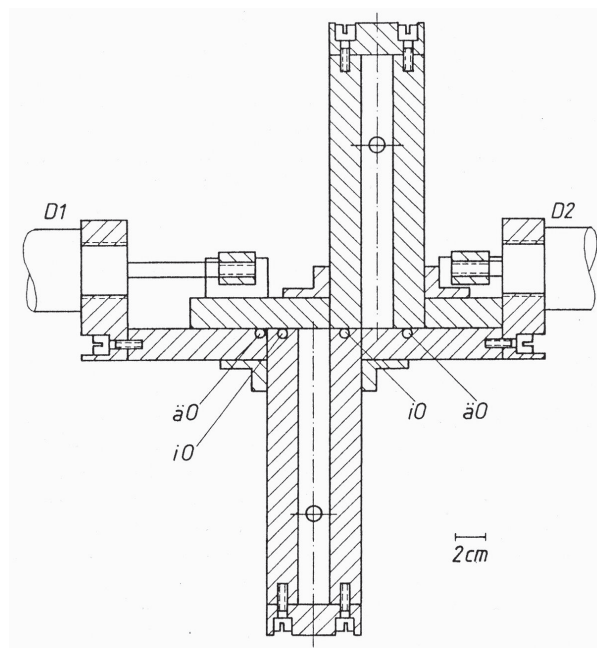


Abbildung 2.9: Loschmidt-Diffusionszelle von Kullnick [57]

In der Arbeitsgruppe von Dunlop wurde von Staker *et al.* [60] die in Abbildung 2.10 dargestellte Loschmidt-Diffusionszelle entwickelt. Bei dieser erfolgt das Trennen und Verbinden der zylindrischen Halbzellen durch eine Drehbewegung. Für die Konzentrationsbestimmung befinden sich Thermistoren in beiden Halbzellen. Damit ist es möglich, den Diffusionskoeffizienten aus der Differenz der Konzentrationen zwischen den Kammern zu berechnen. In [61] verwendeten Staker und Dunlop verschiedene Halbzellen, die sich in Durchmesser und Länge unterschieden. Im Resultat wurde keine Abhän-

gigkeit der erhaltenen Diffusionskoeffizienten von der Zellgeometrie festgestellt. Des Weiteren wurde mit einer optimierten Schaltung der Thermistor-Brücke gearbeitet, wie Yabsley und Dunlop [62] berichteten. Um auftretende Mischungsvolumeneffekte gering zu halten, wurden die Halbzellen, wie bereits bei der Zwei-Kammer-Methode, mit Gasmischungen befüllt, die sich in ihrer Konzentration nur wenig unterschieden. Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im gesamten Molenbruchbereich war eine entsprechend große Anzahl an Einzelexperimenten erforderlich. Neben der Konzentrationsmessung mit Thermistoren wurde von Shankland und Dunlop [63] auch eine massenspektrometrische Gasanalyse durchgeführt und eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate innerhalb von $\pm 0,2\%$ gefunden [11]. Dabei wurden die Diffusionskoeffizienten aus mittleren Konzentrationen bestimmt, wie im folgenden Absatz beschrieben wird. Arora *et al.* berichteten in [25] weitere Messwerte, die mit dieser und einer weiteren Loschmidt-Zelle mit Thermistor-Brücke [64, 65] erhalten und zur Kalibrierung ihrer Zwei-Kammer-Methode genutzt wurden. Von Arora *et al.* [25] wurden für die bei 1 bar und 300 K ermittelten Diffusionskoeffizienten Unsicherheiten von $\pm 0,1 \dots 0,2\%$ angegeben. Betrachtet man das Gasanalyseverfahren mit den Thermistoren genauer, vgl. Abschnitt 2.1.3, so beträgt die Unsicherheit für die Konzentrationsbestimmung allein bereits $\pm 0,5\%$. Hinzu kommen Unsicherheiten im Druck, in der Temperatur und geometrische Unsicherheiten der Loschmidt-Zelle. Daher erscheint die angegebene Unsicherheit als unwahrscheinlich und entspricht wohl eher der Reproduzierbarkeit.

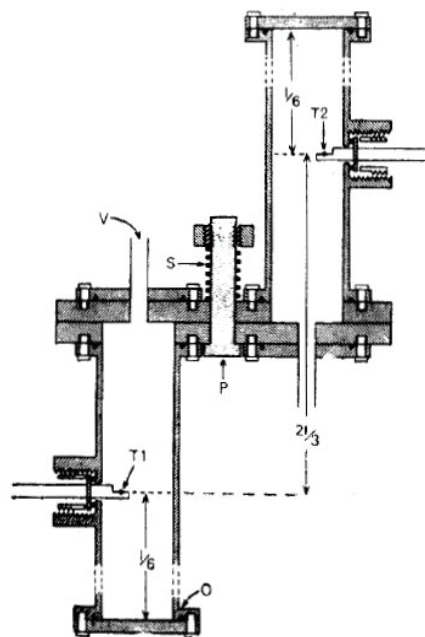


Abbildung 2.10: Loschmidt-Diffusionszelle von Staker *et al.* [60]

Abbildung 2.11 zeigt eine von Shankland und Dunlop [66] entwickelte Loschmidt-Diffusionszelle, mit der die Druckabhängigkeit der binären Diffusion untersucht wurde. Das Trennen und Verbinden der Halbzellen erfolgte wieder durch eine Drehbewegung der oberen Halbzelle. Um Gaslecks in der Scherebene auch bei Drücken bis zu 25 bar zu vermeiden, wurden die Flächen geläppt, O-Ringe eingesetzt und ein dünner Schmier-

film aufgetragen. Als Halbzellen konnten Rohre unterschiedlicher Länge in den Mittelteil eingesetzt werden, wodurch die Zeitdauer der Diffusionsexperimente beeinflusst werden konnte. Des Weiteren wurde eine integrale Konzentrationsbestimmung durchgeführt, welche auf Loschmidt [47] zurückgeht. Hierbei wird die Diffusion nach einer bestimmten Zeit, vor dem vollständigen Mischen der Gase, gestoppt, indem die Halbzellen wieder voneinander getrennt werden. Nach einer gewissen Wartezeit enthalten die Halbzellen dann eine homogene mittlere Konzentration, welche mit einem Massenspektrometer bestimmt wird. Um Aussagen zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gewinnen zu können, wurden auch hier mehrere Einzelexperimente mit Gasmischungen unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten muss neben den Anfangskonzentrationen in den Halbzellen auch die Zeitdauer der Diffusion bekannt sein. Mit der Diffusionsapparatur [66] wurde eine Reproduzierbarkeit der Messwerte von etwa $\pm 0,2\%$ erreicht. Unter Einbeziehung einer angegebenen Unsicherheit von $\pm 0,1 \dots 0,2\%$ für die Gasanalyse, welche bei dieser Methode vor und nach dem Experiment durchgeführt werden muss, wurde eine Gesamtunsicherheit von $\pm 0,7\%$ abgeschätzt. Im Unterschied zur integralen Konzentrationsbestimmung wird die Konzentration bei der nicht unterbrochenen Diffusion, unter Verwendung von Thermistoren oder Interferometern, kontinuierlich als Funktion der Zeit aufgezeichnet (differenzielle Konzentrationsanalyse).

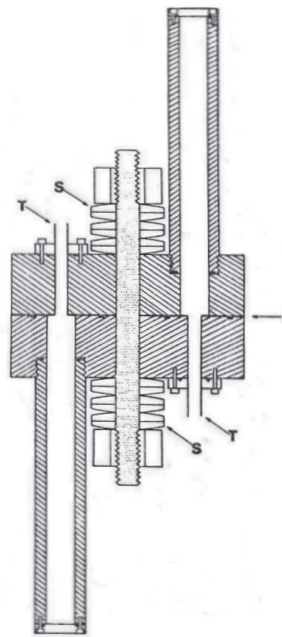


Abbildung 2.11: Loschmidt-Diffusionszelle von Shankland und Dunlop [66]

Eine weitere Konstruktionsform einer Loschmidt-Zelle, bei der die Halbzellen aus Rohren bestehen und mit einem Kugelhahn verbunden bzw. voneinander getrennt werden, wurde von Sigmund [67] entwickelt. Durch diese einfache Bauart konnten Drücke bis 200 bar erreicht werden. Die Verwendung eines Kugelhahnes erweist sich jedoch als nachteilig, da als Anfangszustand für die Diffusion keine ebene Trennung zwischen den beiden Gasen vorliegt und somit kein eindimensionaler Diffusionsvorgang resultiert. Nach einer gewissen Diffusionszeit wurden die Halbzellen wieder voneinander getrennt

(integrale Konzentrationsanalyse) und die Konzentrationen mittels Probenentnahmen aus den Halbzellen in einem Gaschromatographen bestimmt. Die erreichten Unsicherheiten waren teilweise größer als $\pm 10\%$. In einer neueren Arbeit entwickelten Rohling *et al.* [68] ebenfalls eine derartige Diffusionszelle, welche in Abbildung 2.12 dargestellt ist. Die Gasanalyse erfolgte kontinuierlich bis zum Ende des Diffusionsvorgangs mittels photothermischer Deflektion und alternativ mit einem kommerziellen Sauerstoffsensor bei Systemen mit Sauerstoff. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten betrug ebenfalls nur etwa $\pm 10\%$, weshalb derartige Diffusionszellen für präzise Diffusionsmessungen nicht geeignet sind.

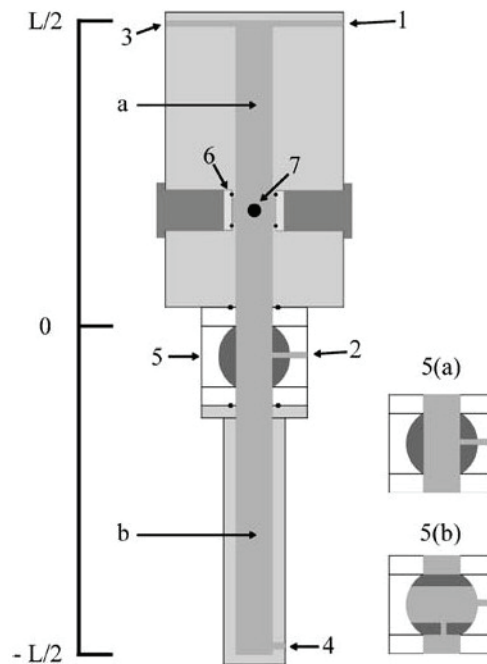


FIGURE 2 A schematic diagram of a diffusion cell. 1: inlet 1 for gas 1; 2: inlet 2 for gas 2; 3 and 4: outlets; 5: a ball valve; 5(a): the ball valve (*open*); 5(b): the ball valve (*closed*); 6: an optical window; 7: a black rubber sample for PD measurements

Abbildung 2.12: Loschmidt-Diffusionszelle von Rohling *et al.* [68]

2.1.3 Gasanalyseverfahren

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Diffusionsmessverfahren können mit verschiedenen Gasanalyseverfahren kombiniert werden, mit denen die Konzentration der Gasmischung bestimmt wird. Das Gasanalyseverfahren hat dabei entscheidenden Einfluss auf die Durchführung des Diffusionsexperiments (integrale oder differenzielle Konzentrationsanalyse) und auf die Unsicherheit der erhaltenen Diffusionskoeffizienten. Eine Übersicht zu einer Vielzahl von Gasanalyseverfahren für Diffusionsmessungen wurde von Jescheck erarbeitet [8, 12]. Tabelle 2.2 beinhaltet die gebräuchlichsten Gasanalyseverfahren.

Loschmidt [47, 48] verwendete zur Bestimmung der Konzentrationen in seiner Diffusionszelle eine Absorptionsanalyse. Die Gasmische enthielten dabei zumeist Kohlendioxid als schwere Komponente, deren Menge durch Absorption in Kaliumhydroxid mit

anschließender Wägung bestimmt wurde. Für dieses Verfahren, oder auch für die Absorption in wässriger Kaliumhydroxid-Lösung mit anschließender Titration, gibt Karthaus [69] eine Unsicherheit von $\pm 5\%$ an. Hieraus resultieren recht große Unsicherheiten für die von Loschmidt gemessenen Diffusionskoeffizienten, vgl. Tabelle 2.1.

Tabelle 2.2: Übersicht zu Gasanalyseverfahren für die Konzentrationsbestimmung bei Diffusionsmessungen

Gasanalyseverfahren	Unsicherheit
Absorptionsanalyse	$\pm 5\%$
Massenspektrometer	$\pm 0,2 \dots 0,3\%$
Thermistor-Brücke	$\pm 0,5\%$
Wärmeleitfähigkeitszelle	$\pm 1 \dots 2\%$
Interferometrie	$\pm 0,1 \dots 0,4\%$
Dufour-Effekt	$\pm 10\%$

Die Massenspektroskopie kann mit nahezu allen Diffusionsmessverfahren kombiniert werden. Hierbei werden dem Diffusionsraum geringe Gasmengen entnommen und deren Zusammensetzung in einem Massenspektrometer analysiert. Es muss allerdings zunächst eine Kalibrierung mit Gasmischungen bekannter Zusammensetzung durchgeführt werden, wobei bestenfalls Unsicherheiten kleiner als $\pm 0,1\%$ erreicht werden [8]. Shankland und Dunlop [66] geben für ihre massenspektrometrische Gasanalyse eine Unsicherheit von $\pm 0,1 \dots 0,2\%$ an. Die Probenentnahme kann insbesondere durch die Verwendung einer Sonde und durch die Druckabsenkung in der Diffusionszelle Störungen des Diffusionsvorgangs hervorrufen. Eine Unsicherheit von $\pm 0,2 \dots 0,3\%$ erscheint daher plausibel.

Zur Konzentrationsbestimmung in einer Loschmidt-Zelle oder einer Zwei-Kammer-Apparatur kann auch eine Widerstandsmessung mit Thermistoren eingesetzt werden. Hierfür wird in beiden Kammern jeweils ein Thermistor eingebaut, welche Bestandteile einer Wheatstone-Brücke sind. Die temperaturabhängigen Widerstände werden von einem konstanten Strom durchflossen. Während der Diffusion kommt es aufgrund des Unterschiedes in der Wärmeleitfähigkeit der Gase zu einer unterschiedlichen Ableitung von Wärme aus den Thermistoren. Aus der entstehenden Temperaturdifferenz resultiert eine Widerstandsdifferenz, welche direkt proportional zur Konzentrationsdifferenz ist [70]. Ein Problem kann beim Nullabgleich der Thermistor-Brücke entstehen. So stellten Yabsley und Dunlop [62] fest, dass die in früheren Arbeiten der Gruppe von Dunlop verwendete Thermistor-Brücke fehlerhaft war. Mit der korrekt arbeitenden Brücke wurden beispielsweise für das System Helium-Argon konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten erhalten, die um $0,3 \dots 0,7\%$ höher liegen als die Werte von Staker *et al.* [60]. Arora *et al.* [25] aus dieser Arbeitsgruppe berichteten, dass in insgesamt acht weiteren, hier jedoch nicht zitierten Arbeiten zwischen 1972 und 1975 fehlerhafte Resultate enthalten sind. In dieser Arbeitsgruppe wurden zumeist Systeme mit Helium untersucht, da dieses Gas eine besonders hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und somit größere messbare Widerstandsdifferenzen vorliegen. Von Bedeutung, beispielsweise in Bezug auf Resultate für Argon-Neon [65], ist die von Staker und Dunlop [64] gemachte Aussage,

dass ihre Thermistor-Brücke nur für Gasmischungen mit einer Wärmeleitfähigkeit nahe der von Helium zuverlässige Ergebnisse liefert, da dieses das Testgas des Thermistor-Herstellers war. Zugleich ist darauf hinzuweisen, dass die Arbeiten von Dunlop und Mitarbeitern keine explizite Analyse der Messunsicherheiten enthalten. Von Carson *et al.* [71] wird eine Unsicherheit für die Bestimmung des Widerstandes von $\pm 0,02 \Omega$ in einem Messbereich von $100 \dots 5 \Omega$ angegeben. Da die sich verkleinernde Differenz der Widerstände beider Thermistoren direkt proportional zur Konzentrationsdifferenz ist, ergibt sich hieraus eine Unsicherheit von $\pm 0,04 \Omega$ bzw. $\pm 0,04 \dots 0,8 \%$ für die Konzentrationsbestimmung. Eine weitere Unsicherheit ist mit der Festlegung der Messstellen verbunden, denn die Thermistoren müssen exakt symmetrisch zur Zellenmitte eingebaut werden. Hinzu kommen Störungen der Diffusion durch die Einbaugröße der Thermistoren und deren Wärmeeintrag in die diffundierenden Gase. Eine weitere Voraussetzung für die korrekte Konzentrationsbestimmung ist, dass die Thermistoren den gleichen Absolutwert und gleiche Temperaturkoeffizienten besitzen. Dies ist in der Praxis schwierig zu erreichen, weshalb in [71] Abweichungen in den Widerständen von insgesamt $0,5 \Omega$ korrigiert wurden. Aus diesen Betrachtungen wird ersichtlich, dass mit diesem Gasanalyseverfahren Gesamtunsicherheiten kleiner als $\pm 0,5 \%$ sicherlich nicht zu erwarten sind.

Die Gasanalyse mittels einer Wärmeleitfähigkeitszelle (Katharometer) ähnelt dem Prinzip der Verwendung von Thermistoren. Anstatt einer Konzentrationsdifferenz werden jedoch die Absolutwerte der Gemischzusammensetzung bestimmt. Bei einer Wärmeleitfähigkeitszelle bilden zwei von einem konstanten Strom durchflossene Widerstandsdrähte die benachbarten Arme einer Wheatstone-Brücke, vgl. Abbildung 2.7. Die Wärmeleitfähigkeitszelle ist so angeordnet, dass ein Draht von einem Vergleichsgas und der andere von dem zu analysierenden Gasgemisch umströmt werden. Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichtes ist die Temperatur der Drähte abhängig von der Wärmeableitung in das umgebende Gas. Fehlerquellen sind hierbei Wärmeverluste durch Strahlung, Konvektion und Ableitung über die Drahtenden. Aus dem Wärmeleitfähigkeitsunterschied zwischen Vergleichs- und Analysegas resultiert ein Messsignal an der Wheatstone-Brücke, welches z. B. von einem Galvanometer angezeigt werden kann. Nach vorheriger Kalibrierung mit Gasmischungen bekannter Zusammensetzung kann dem Signal eine entsprechende Konzentration zugeordnet werden. Karthaus [69] gab für dieses Gasanalyseverfahren eine Unsicherheit von $\pm 1 \dots 2 \%$ an.

Ein absolutes Gasanalyseverfahren mit sehr geringen Unsicherheiten ist die Interferometrie, welche den Unterschied im Brechungsindex der reinen Gase ausnutzt. Bei der einfachen Interferometrie entspricht der optische Aufbau einem Michelson-Interferometer [6, 50, 51, 57]. Hierbei werden mit Hilfe eines Strahlteilers aus einem Laserstrahl ein Objektstrahl und ein Referenzstrahl erzeugt. Nachdem der Objektstrahl die Diffusionszelle durchlaufen hat, werden beide Strahlen wieder zusammengeführt. Die Überlagerung von Objekt- und Referenzstrahl ergibt ein Interferenzbild, dessen Intensität von einer Photodiode aufgezeichnet werden kann. Durch die Diffusion wird eine Phasenänderung der Objektwelle verursacht, welche in einer periodischen Intensitätsänderung des Interferenzbildes resultiert. Die Differenz von zwei Intensitätsminima entspricht dabei dem Abstand von zwei Interferenzstreifen und somit einer optischen Weglängenänderung von einer Wellenlänge. Hieraus kann der Brechungsindex der Gasmischung

und daraus die Konzentration in der Diffusionszelle ermittelt werden. Bei der holografischen Interferometrie [1, 72, 73] bestehen Objekt- und Referenzstrahl aus aufgeweiteten Laserstrahlen. Die Verwendung eines Hologramms ermöglicht es, nicht die Interferenz von Objekt- und Referenzwelle, sondern die Interferenz der ursprünglichen, vor dem Start der Diffusion gespeicherten, und der aktuellen Objektwelle zu beobachten. Dabei erhält man neben dem zeitlichen Verlauf auch die örtliche Abhängigkeit der Konzentration in der Diffusionszelle. Die Vorteile der interferometrischen Gasanalyse liegen in der kontinuierlichen und störungsfreien Beobachtung des Diffusionsvorgangs. Es ist keine Probenentnahme erforderlich, und es werden keine mechanischen oder thermischen Störungen verursacht. Zur Bestimmung von binären Diffusionskoeffizienten wurde die Interferometrie vorzugsweise mit Loschmidt-Zellen kombiniert. Voraussetzung für einen konstanten Strahlweg des Lasers durch die Zelle ist ein rechteckiger Zellquerschnitt mit planparallelen Fenstern, weshalb die Konstruktion recht aufwendig ist. Bei der Gasanalyse mittels Thermistoren können hingegen auch zylindrische Halbzellen verwendet werden, vgl. Abbildung 2.10. Ein Teil der Unsicherheit bei diesem Verfahren resultiert aus der Bestimmung der Länge des Strahlweges durch die Diffusionszelle, wobei Fertigungs- und Justierfehler einbezogen werden müssen. Insgesamt lassen sich reine Brechungsindexmessungen mit Unsicherheiten kleiner als $\pm 0,1\%$ durchführen [12], was auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt wird, vgl. Abschnitt 4.5. Bei den Diffusionsmessungen vergrößert sich die Unsicherheit als Folge der Festlegung der Messstellen, da der genaue Abstand der Interferenzstreifen zur Scherebene bekannt sein muss. Des Weiteren erhöht sich die Unsicherheit insbesondere durch eine mangelhafte Thermostatisierung der Interferometer. So führen Temperaturschwankungen zu Brechungsindexänderungen der umgebenden Luft und somit zu einer Phasenverschiebung der nicht durch die Diffusionszelle verlaufenden Laserstrahlen. Kullnick [57] verwendete daher für die einfache Interferometrie evakuierte Strahlengänge, was bei der holografischen Interferometrie aufgrund des komplexeren optischen Aufbaus nicht möglich ist. Temperaturänderungen verursachen darüber hinaus thermische Ausdehnungen und damit Längenänderungen der Strahlwege, welche in einer zusätzlichen Hintergrundstreifenverschiebung resultieren und für genaue Messungen klein gehalten werden müssen. Des Weiteren hängt die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung wesentlich von der Größe des Brechungsindexunterschiedes der reinen Gase ab; dieser ist abhängig vom untersuchten Gaspaar und dem Druck in der Diffusionszelle. Aus der umfassenden Analyse der Messunsicherheiten in der vorliegenden Arbeit resultiert eine erreichbare Unsicherheit von $\pm 0,4\%$ für die Gasanalyse der Diffusionsmessungen, vgl. Abschnitt 5.4.

Der Dufour-Effekt, welcher die Temperaturänderung bei der Mischung realer Gase kennzeichnet, kann ebenfalls zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden. Dabei kann die Größe der Temperaturänderung durch die Dimensionierung der Diffusionszelle beeinflusst werden, vgl. Abschnitt 3.1.1.3, und dadurch mehr als 10 K betragen, wie Ljunggren [6] berechnete. Aus dem asymptotischen Temperaturverlauf kann die Konzentration bestimmt werden, welche allerdings mit Unsicherheiten von etwa $\pm 10\%$ charakterisiert ist [9].

2.1.4 Zusammenfassung zu den Messverfahren

Aus Tabelle 2.1 ist ersichtlich, dass mit dem Loschmidt-Verfahren und der relativen Zwei-Kammer-Methode die genauesten Diffusionsmessungen durchgeführt werden können. Die Konzentration sollte dabei kontinuierlich als Funktion der Zeit ermittelt werden, was einer differenziellen Konzentrationsanalyse entspricht. Dies hat den Vorteil, dass eventuelle Störungen und Nebeneinflüsse im Diffusionsablauf direkt registriert werden können. Dabei eignen sich für die Konzentrationsbestimmung Thermistoren oder die Interferometrie, vgl. Tabelle 2.2. Erfolgt die Konzentrationsanalyse in beiden Zellenhälften und liegen im Anfangszustand der Diffusion reine Gase vor, kann die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im gesamten Molenbruchbereich aus einem Experiment abgeleitet werden.

Aufgrund der Bedingungen für einen quasistationären Konzentrationsgradienten eignet sich die Zwei-Kammer-Methode nicht für die Diffusion von reinen Gasen, sondern lediglich für Gasmischungen mit geringen Konzentrationsunterschieden. Auch die geringen Messdrücke schränken den Einsatzbereich dieses Messverfahrens ein. Des Weiteren erscheint die Konzentrationsbestimmung mit Thermistoren unsicherer im Vergleich zu einer interferometrischen Gasanalyse. Daher empfehlen bereits Kerl und Jescheck [8] das instationäre Loschmidt-Verfahren mit interferometrischer Gasanalyse als das am besten geeignete Verfahren zur Bestimmung konzentrationsabhängiger binärer Diffusionskoeffizienten.

Eine Loschmidt-Diffusionszelle eignet sich jedoch aufgrund des komplexen mechanischen Aufbaus nur für mäßige Temperatur- und Druckbereiche. Für höhere Temperaturen wurden andere Messverfahren wie die Rückdiffusion, Kataphorese und Taylor-Dispersion entwickelt. Die Druckabhängigkeit der Diffusion wurde insgesamt nur wenig untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird die Konzentrationsdiffusion binärer Gasgemische in einer Loschmidt-Diffusionszelle untersucht. In Abschnitt 2.2 werden die Messtheorie und die Lösung der idealen Diffusionsgleichung einschließlich der verschiedenen Korrekturen beschrieben und diskutiert. Die holografische Interferometrie als Gasanalyseverfahren zur Konzentrationsbestimmung wird im Abschnitt 2.3 behandelt.

2.2 Loschmidt-Verfahren

2.2.1 Loschmidt-Diffusionszelle

In Abbildung 2.13 ist der schematische Aufbau einer Loschmidt-Diffusionszelle dargestellt. Zwei Volumina mit gleichem Querschnitt werden getrennt voneinander mit den Gasen i und j befüllt. Dabei befinden sich das Gas mit der größeren Dichte in der unteren Halbzelle und das mit der kleineren Dichte in der oberen, damit der Diffusionsvorgang nicht von einer konvektiven Durchmischung der Gase überlagert wird. Zum Start der Diffusion werden die Halbzellen durch eine Scherbewegung verbunden. Liegt die

Scherebene genau in der Mitte der Diffusionszelle, handelt es sich um eine symmetrische Loschmidt-Zelle. Nach dem Start des Diffusionsvorgangs entsteht ein von der Zeit abhängiger vertikaler Konzentrationsgradient in der Diffusionszelle. Im Folgenden wird ein eindimensionaler Diffusionsvorgang in z -Richtung betrachtet.

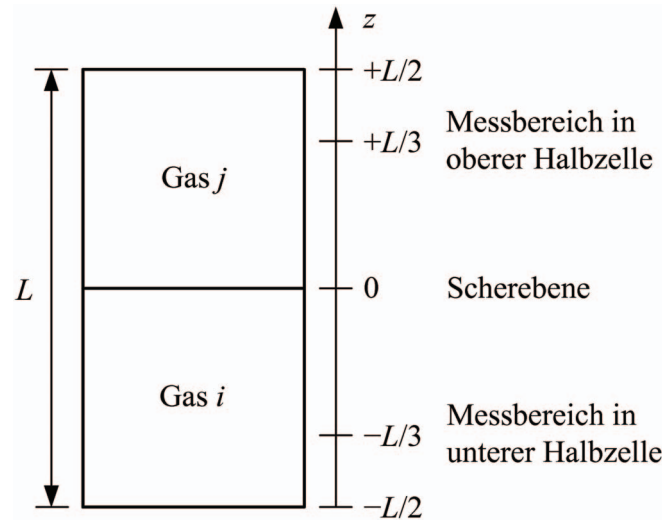


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau einer symmetrischen Loschmidt-Diffusionszelle

In Abbildung 2.13 wird die Höhe der Diffusionszelle mit L bezeichnet. Entsprechend der vertikal verlaufenden Ortskoordinate z haben die Halbzellen eine Ausdehnung von $z = \pm L/2$. In den Messbereichen um $z = \pm L/3$ befindet sich jeweils ein optisches System zur holografischen Interferometrie. In der oberen Halbzelle erhält man molenbruchabhängige Werte des binären Diffusionskoeffizienten im Bereich von $0 < x_i < 0,5$ und in der unteren Halbzelle im Bereich von $0,5 < x_i < 1$. Voraussetzung für die interferometrische Gasanalyse ist ein möglichst großer Brechungsindexunterschied der reinen Gase, vgl. Abschnitt 2.3.

2.2.2 Mathematische Beschreibung der Diffusion

Der diffusive Stofftransport wird durch einen empirischen Ansatz als Teilchenfluss, der dem örtlichen Konzentrationsgradienten entgegengerichtet ist, beschrieben:

$$\dot{n} = -D \operatorname{grad} c . \quad (2.1)$$

Hierin sind \dot{n} die Stoffstromdichte, D der Diffusionskoeffizient als Proportionalitätsfaktor und c die Konzentration. Aus dieser Gleichung resultiert das erste Ficksche Gesetz für einen eindimensionalen binären Diffusionsvorgang der Gase i und j , bezogen auf die Komponente i , wobei es sich als zweckmäßig erweist, mit der Stoffmengendichte ρ_i als Konzentrationsmaß zu arbeiten:

$$\dot{n}_i = -D_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} . \quad (2.2)$$

Hierin sind \dot{n}_i die Stoffstromdichte der Komponente i und D_{ij} der binäre Diffusionskoeffizient. Der partielle Differenzialquotient bezieht sich in dieser Beziehung auf die Zeit $t = \text{konst}$, d. h. das erste Ficksche Gesetz ist nur zur Auswertung stationärer Diffusionsvorgänge geeignet.

Die Stoffmengendichte ρ_i ist definiert als Quotient von Stoffmenge n_i und Gesamtvolumen V :

$$\rho_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{V M_i}. \quad (2.3)$$

Hierin sind m_i die Masse der Komponente i und M_i die molare Masse. Die gesamte Stoffmengendichte ρ ist:

$$\rho = \rho_i + \rho_j. \quad (2.4)$$

In dem hier betrachteten Fall ist die Summe der Teilchenflüsse der Komponenten i und j stets null. Mit Gleichung (2.2) resultiert:

$$\dot{n}_i + \dot{n}_j = -D_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} - D_{ji} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} = 0. \quad (2.5)$$

Wegen $\rho_i = \rho - \rho_j$ ist $(\partial \rho_i / \partial z) = -(\partial \rho_j / \partial z)$ und somit $D_{ij} = D_{ji}$.

Die durch die Diffusion hervorgerufene Relativbewegung der Teilchen der Komponente i kann auch durch die Diffusionsgeschwindigkeit W_i ausgedrückt werden:

$$\dot{n}_i = \rho_i W_i = -D_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial z}, \quad (2.6)$$

mit:

$$W_i = w_i - w. \quad (2.7)$$

Hierin sind w_i die Gesamtgeschwindigkeit der Teilchen der Komponente i und w eine Bezugsgeschwindigkeit. Nach Baehr und Stephan [74] kann für w die Schwerpunktschwindigkeit gewählt werden, welche einem mittleren konvektiven Fluss entspricht:

$$w = \frac{1}{\rho} (\rho_i w_i + \rho_j w_j). \quad (2.8)$$

Für die Komponente i gilt folgende Kontinuitätsgleichung, welche die zeitliche Änderung der Stoffmengendichte beschreibt:

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_i w_i)}{\partial z} = r_i. \quad (2.9)$$

Der Senken- bzw. Quellterm r_i kann aus einer chemischen Reaktion oder durch Sorption bzw. Desorption von Gas, z. B. an Gefäßwänden oder elastomeren Dichtungen, entstehen. Unter Nutzung von Gleichung (2.7) erhält man die zeitliche Änderung der Stoffmengendichte als Folge des diffusiven und konvektiven Flusses:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = r_i - \frac{\partial(\rho_i W_i)}{\partial z} - \frac{\partial(\rho_i w)}{\partial z}. \quad (2.10)$$

Mit Gleichung (2.6) resultiert:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = r_i + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial(\rho_i w)}{\partial z}, \quad (2.11)$$

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_i}{\partial t}}_{\text{2. ficksches Gesetz}} = \underbrace{D_{ij} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial z^2}}_{\text{Konzentrationsabhängigkeit}} + \underbrace{\frac{\partial D_{ij}}{\partial z} \frac{\partial \rho_i}{\partial z}}_{\text{konvektive Flüsse}} - \underbrace{\rho_i \frac{\partial w}{\partial z}}_{\text{Quelle oder Senke}} + r_i. \quad (2.12)$$

Werden in Gleichung (2.12) die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die konvektiven Flüsse sowie Quellen bzw. Senken vernachlässigt, erhält man das zweite ficksche Gesetz für den ungestörten, idealen Diffusionsvorgang in eindimensionaler Richtung:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial z^2}. \quad (2.13)$$

Dieses stellt eine Beziehung zwischen dem zeitlichen und örtlichen Konzentrationsgradienten dar und beschreibt somit einen instationären Diffusionsvorgang. Die weiteren Terme in Gleichung (2.12) repräsentieren Störungen der idealen Diffusion.

Im nächsten Abschnitt wird zunächst die ideale Diffusionsgleichung gelöst, während die Störterme in Abschnitt 2.2.4 diskutiert werden.

2.2.3 Lösung der idealen Diffusionsgleichung

Um das zweite ficksche Gesetz durch Integration lösen zu können, werden folgende Startbedingungen für den Zeitpunkt $t = 0$ festgelegt:

$$\begin{aligned} \rho_i(z, 0) &= \rho_{io} \quad \text{für} \quad 0 < z \leq L/2, \\ \rho_i(z, 0) &= \rho_{iu} \quad \text{für} \quad -L/2 \leq z < 0. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Hierin sind ρ_{io} die Stoffmengendichte der Komponente i in der oberen Halbzelle o und ρ_{iu} die Stoffmengendichte der Komponente i in der unteren Halbzelle u im Anfangszustand der Diffusionsmessung. Des Weiteren gilt folgende Randbedingung:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = 0 \quad \text{für} \quad z = L/2, z = -L/2, \quad (2.15)$$

mit der ein verschwindender Konzentrationsgradient an den Wänden der Diffusionszelle angenommen wird, damit nach dem ersten Fickschen Gesetz, vgl. Gleichung (2.2), keine Flüsse über die Systemgrenzen auftreten. Somit erhält man nach Crank [75] folgende Gleichung für die ideale Konzentrations- bzw. Dichteverteilung $\rho_i^{\text{id}}(z, t)$ in einer symmetrischen Loschmidt-Zelle:

$$\rho_i^{\text{id}}(z, t) = \rho_i^{\text{s}} - \frac{2}{\pi} \rho_i^{\text{d}} f^{(0)}(z, t), \quad (2.16)$$

mit der Fourier-Reihe:

$$f^{(0)}(z, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-(2m+1)^2 t / \tau}}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi z}{L} \quad (2.17)$$

und:

$$\rho_i^{\text{s}} = \frac{\rho_{i\text{u}} + \rho_{i\text{o}}}{2}, \quad \rho_i^{\text{d}} = \rho_{i\text{u}} - \rho_{i\text{o}}, \quad (2.18)$$

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 D_{ij}}. \quad (2.19)$$

Befinden sich zum Anfang der Diffusion das jeweils reine Gas i in der unteren Halbzelle und das Gas j in der oberen, so gilt entsprechend den Gleichungen (2.14) für die obere Halbzelle:

$$\rho_i(z, 0) = \rho_{i\text{o}} = 0. \quad (2.20)$$

Schließlich resultiert die in der vorliegenden Arbeit verwendete Diffusionsgleichung:

$$\rho_i^{\text{id}}(z, t) = \frac{\rho_{i\text{u}}}{2} - \frac{2}{\pi} \rho_{i\text{u}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-(2m+1)^2 t / \tau}}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi z}{L}. \quad (2.21)$$

Die Stoffmengenverteilung $\rho_i^{\text{id}}(z, t)$ wird mittels holografischer Interferometrie aus der Änderung des Brechungsindex während des Diffusionsvorgangs bestimmt, vgl. Abschnitt 2.3. Damit kann der binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} aus der Zeit τ ermittelt werden, vgl. Gleichung (2.19), welche iterativ aus Gleichung (2.21) berechnet wird.

Abbildung 2.14 zeigt den mit Gleichung (2.21) berechneten Molenbruch $x_i(z, t) = \rho_i^{\text{id}}(z, t) / \rho_{i\text{u}}$ als Funktion des reduzierten Ortes z/L für verschiedene reduzierte Zeiten t/τ . Es ist ersichtlich, dass sich zu Beginn des Diffusionsvorgangs in der unteren Halbzelle die Komponente i befindet ($x_i = 1$) und in der oberen die Komponente j ($x_i = 0$; $x_j = 1$). Mit dem Fortschreiten der Diffusion gleichen sich die Molenbrüche in Richtung $x_i = x_j = 0,5$ an. Der örtliche Konzentrationsgradient, welcher für die Entste-

hung der Interferenzstreifen an den Messstellen im Bereich $z = \pm L/3$ verantwortlich ist, ist dabei am Anfang und am Ende der Messung null, wie auch in Abbildung 2.15 deutlich wird. In dieser ist der zeitliche Verlauf des Konzentrationsgradienten in der Form $(\partial x_i / \partial z)$, ermittelt aus Gleichung (2.21), dargestellt. Dabei erreicht der Konzentrationsgradient schnell die Messstellen und klingt dann exponentiell ab. Abbildung 2.16 veranschaulicht den Verlauf der Konzentration bzw. des Molenbruches x_i an den Messstellen $z = \pm L/3$ als Funktion der Zeit.

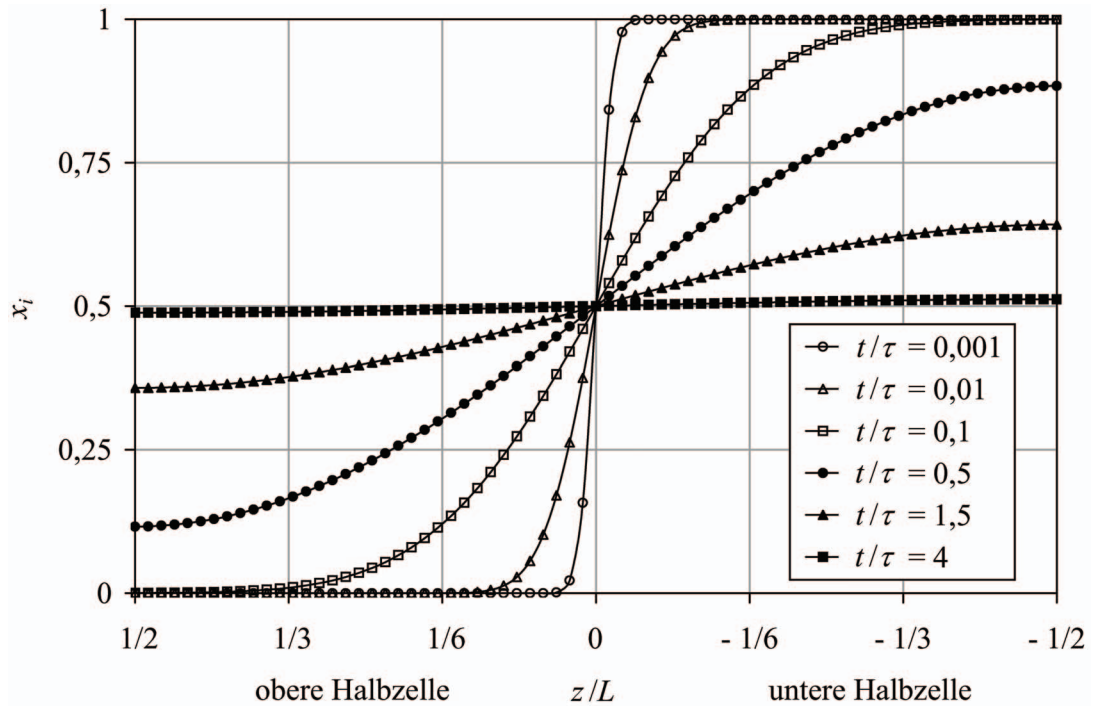


Abbildung 2.14: Molenbruch $x_i(z,t)$ als Funktion des reduzierten Ortes z/L für verschiedene reduzierte Zeiten t/τ , berechnet nach Gleichung (2.21)

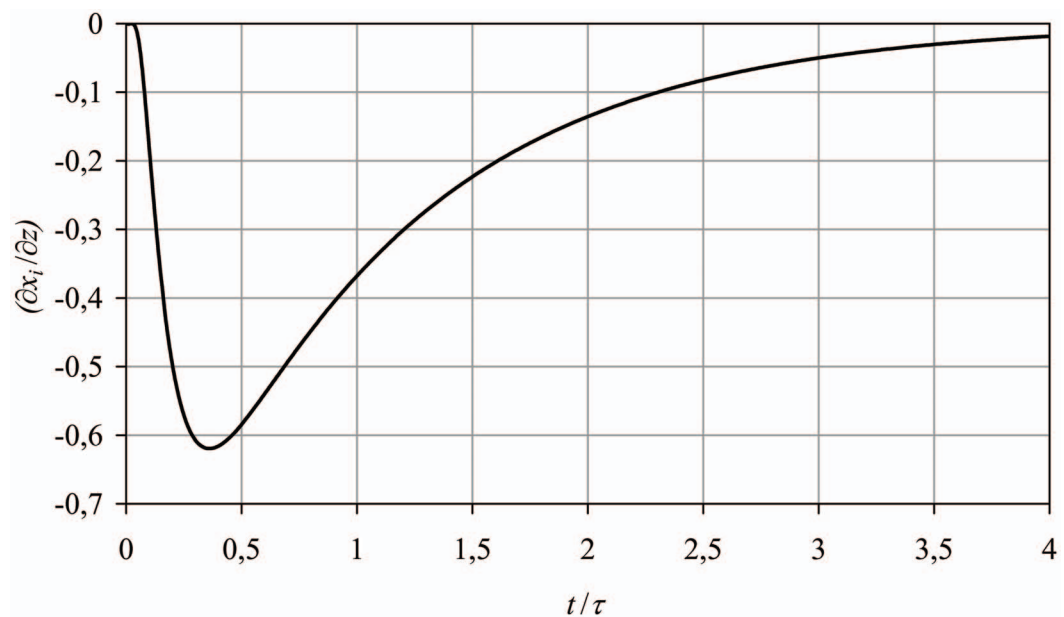


Abbildung 2.15: Konzentrationsgradient in der Form $(\partial x_i / \partial z)$ als Funktion der reduzierten Zeit t/τ an den Messstellen $z = \pm L/3$

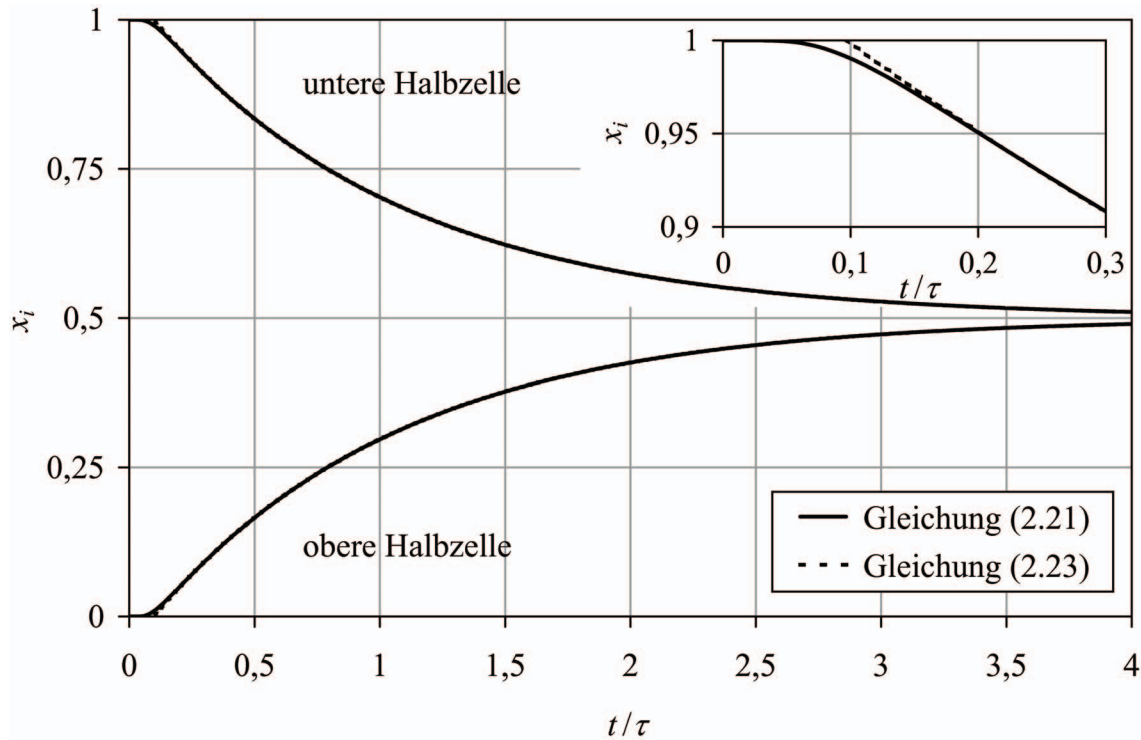


Abbildung 2.16: Molenbruch $x_i(z,t)$ als Funktion der reduzierten Zeit t/τ an den Messstellen $z = \pm L/3$, berechnet nach Gleichung (2.21) und Gleichung (2.23)

Bei der einfachen, d. h. nicht holografischen Interferometrie, erfolgt die Bestimmung der Konzentration nicht in örtlichen Bereichen z , sondern in definierten Ebenen der Diffusionszelle. Hierbei erweist es sich als günstig, für die Messstellen $z = \pm L/3$ zu wählen, denn dann vereinfacht sich Gleichung (2.21) zu:

$$\rho_i^{\text{id}}(\pm L/3, t) = \frac{\rho_{\text{iu}}}{2} \mp \frac{2}{\pi} \rho_{\text{iu}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-(2m+1)^2 t/\tau}}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi}{3}. \quad (2.22)$$

In der Fourier-Reihe fallen die Glieder mit ganzzahligen Vielfachen von π für $m = 1, 4, 7, 10, \dots$ weg. Des Weiteren können bei genügend großen Diffusionszeiten t die Terme mit $m \geq 2$ vernachlässigt werden, was zu folgender Gleichung führt:

$$\rho_i^{\text{id}}(\pm L/3, t) = \frac{\rho_{\text{iu}}}{2} \mp \frac{\sqrt{3}}{\pi} \rho_{\text{iu}} e^{-t/\tau}. \quad (2.23)$$

Diese Gleichung wurde von Boyd *et al.* [50] für die Konzentrationsbestimmung bei der einfachen Interferometrie vorgeschlagen. Der Molenbruch $x_i = \rho_i^{\text{id}}(\pm L/3, t)/\rho_{\text{iu}}$ ist als Funktion der reduzierten Zeit t/τ ebenfalls in Abbildung 2.16 dargestellt. Für Zeiten $t/\tau \geq 0,3$ beträgt die Abweichung von x_i im Vergleich zur vollständigen Gleichung (2.21) weniger als 10^{-4} . Dies gilt allerdings nur für $z = \pm L/3$. An anderen Orten bzw. bei Auswertung eines örtlichen Bereiches treten größere Abweichungen auf.

2.2.4 Störungen der idealen Diffusion

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes gilt nur unter der Voraussetzung eines ungestörten, idealen Diffusionsvorgangs. Daher wurde von Ljunggren [6], Gotoh und Mitarbeitern [53] sowie Kerl und Mitarbeitern [7, 57-59] versucht, die Störungen der Diffusion, vgl. Gleichung (2.12), bei der Auswertung mit der idealen Lösung der Diffusionsgleichung, vgl. Gleichung (2.21), zu berücksichtigen. Die umfassendsten Betrachtungen hierzu wurden von Kerl und Mitarbeitern durchgeführt, welche die folgenden Störterme betrachteten:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial z^2} + F_D(z, t) + F_w(z, t) + F_r(z, t), \quad (2.24)$$

mit:

$$F_D(z, t) = \frac{\partial D_{ij}}{\partial z} \frac{\partial \rho_i}{\partial z}, \quad F_w(z, t) = -w \frac{\partial \rho_i}{\partial z} - \rho_i \frac{\partial w}{\partial z}, \quad F_r(z, t) = r_i. \quad (2.25)$$

$F_D(z, t)$ berücksichtigt die Konzentrationsabhängigkeit, $F_w(z, t)$ die konvektiven Flüsse und $F_r(z, t)$ eine Quelle bzw. Senke. Diese sogenannte vollständige Diffusionsgleichung wurde von Kerl und Mitarbeitern für die instationäre isochore und isotherme Diffusion zweier realer Gase mittels umfangreicher Störungsrechnungen gelöst und auf die Gasanalyse mittels einfacher Interferometrie an einem festen Ort z angewendet. Es resultieren folgende Korrekturterme für die ideale Konzentration:

$$\rho_i(z, t) = \rho_i^{\text{id}}(z, t) + \Delta \rho_{iD}(z, t) + \Delta \rho_{iw}(z, t) + \Delta \rho_{ir}(z, t). \quad (2.26)$$

Dabei wird $\rho_i^{\text{id}}(z, t)$ nach Gleichung (2.21) berechnet. Die Ergebnisse für die Korrekturterme sollen an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden. Vielmehr werden die Ursachen der Störungen und deren Einflüsse auf die in der vorliegenden Arbeit verwendete Diffusionszelle mit Nutzung der holografischen Interferometrie diskutiert.

2.2.4.1 Konzentrationsabhängigkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beruht ganz allgemein auf der Tatsache, dass ein leichteres Gas schneller in ein schwereres Gas diffundiert als umgekehrt. Die kinetische Gastheorie führt in erster Näherung zu einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten. Erst höhere Näherungen liefern die Konzentrationsabhängigkeit, die in Abhängigkeit von den betrachteten Gasen nur wenige Prozent beträgt.

Der Störterm für die Konzentrationsabhängigkeit kann auch in folgender Weise formuliert werden:

$$F_D(z, t) = \frac{\partial D_{ij}}{\partial \rho_i} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial z} \right)^2. \quad (2.27)$$

Hierin entspricht der Differenzialquotient $(\partial D_{ij}/\partial \rho_i)$ der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Der Vorteil der holografischen Interferometrie besteht darin, dass die Konzentration in einem örtlichen Bereich z bestimmt wird. Da jedes aufgenommene Interferenzbild bei einem ausreichend großen Konzentrationsgradienten mehrere Interferenzstreifen enthält, kann der Gradient $(\partial \rho_i/\partial z)$ ermittelt werden. Weil darüber hinaus jeder Interferenzstreifen einer festen Konzentration entspricht, kann aus Aufnahmen desselben Streifens zu verschiedenen Zeiten der partielle Differenzialkoeffizient $(\partial \rho_i/\partial t)$ bestimmt werden, vgl. Gleichung (2.12).

Im Störterm $F_D(z,t)$ ist nicht nur $(\partial D_{ij}/\partial \rho_i)$, sondern auch der Gradient $(\partial \rho_i/\partial z)$ für den Bereich der Messstellen um $z = \pm L/3$ klein, vgl. Abbildung 2.14 und Abbildung 2.15. Somit stellt dieser Störterm nur eine kleine Korrektur im Vergleich mit dem zweiten Fickschen Gesetz dar. Für eine Diffusionsgleichung, bestehend aus zweitem Fickschen Gesetz und dem Störterm $F_D(z,t)$, gibt es keine geschlossene Lösung. In dieser Arbeit wird daher das integrierte zweite Ficksche Gesetz, d. h. die ideale Diffusionsgleichung (2.21), zur Auswertung verwendet, wobei dann Werte D_{ij} resultieren, die jeweils die Konzentrationsabhängigkeit $D_{ij}(\rho_i)$ einschließen.

Kerl und Mitarbeiter verwendeten die einfache Interferometrie, sodass jeder Interferenzstreifen und damit jede Konzentration nur einmal an einem festen Ort registriert werden konnte. Nach Auswertung mit der idealen Diffusionsgleichung wurde eine Lösung für den Term $F_D(z,t)$ zur Korrektur der erhaltenen Konzentrationswerte verwendet, vgl. Gleichung (2.26). Problematisch in diesem Zusammenhang ist, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion zur Berechnung von $\Delta \rho_{iD}(z,t)$ bereits vorher bekannt sein musste. Hierfür nutzte Kullnick [57] theoretische Ansätze von Kestin *et al.* [76], nach denen eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigendem Molenbruch der schweren Komponente angenommen wird. Dieses steht im Widerspruch zur Aussage am Beginn dieses Abschnittes, nach der mit Zunahme der schweren Komponente eine langsamere Diffusion erwartet wird.

2.2.4.2 Konvektive Flüsse

Die Diffusion wird als Relativbewegung zwischen den Teilchen der Komponente i und dem Bezugssystem betrachtet, vgl. Gleichungen (2.6) und (2.7). Der Teilchenfluss besteht somit aus einem diffusiven und einem konvektiven Anteil, da die Diffusion in fixierten Messbereichen beobachtet wird. Nur bei Beobachtung der Diffusion in einer senkrecht zum Teilchenfluss stehenden Ebene, welche sich mit der Geschwindigkeit w in z -Richtung bewegt, wären die konvektiven Flüsse gleich null. Die Schwerpunktschwindigkeit w ist die mittlere Geschwindigkeit aller Teilchen, vgl. Gleichung (2.8), und resultiert aus der Tatsache, dass die Halbzellen zu Beginn der Diffusion selbst bei gleichen Volumina V , gleichem Druck p und gleicher Temperatur T unterschiedliche Stoffmengendichten ρ_i und ρ_j enthalten:

$$\rho_i = \frac{p}{RT} \left(1 - B_{ii} \frac{p}{RT} \right), \quad \rho_j = \frac{p}{RT} \left(1 - B_{jj} \frac{p}{RT} \right). \quad (2.28)$$

Hierin ist R die universelle Gaskonstante. Der Unterschied in den Stoffmengendichten ρ_i und ρ_j wird durch verschiedene zweite Druckvirialkoeffizienten B_{ii} und B_{jj} der reinen Gase hervorgerufen, wodurch eine äquimolare Diffusion ($\rho_i = \rho_j$) ausgeschlossen ist. Aus den Werten der zweiten Druckvirialkoeffizienten für Argon und Neon, vgl. Tabelle 5.1, ist ersichtlich, dass die größere Stoffmengendichte beim Argon in der unteren Halbzelle vorliegt und sich somit der Schwerpunkt des Gesamtsystems zu Beginn der Diffusion unterhalb der Scherebene befindet. Zum Ende der Diffusion liegt eine homogene Stoffmengendichteverteilung in der Diffusionszelle vor, und der Schwerpunkt liegt dann bei $z = 0$. Die Schwerpunktsgeschwindigkeit $w(z, t)$ kann nach Kullnick [57] wie folgt ausgedrückt werden:

$$w(z, t) = w_S(z, t) + w_M(z, t) . \quad (2.29)$$

Hierin ist $w_M(z, t)$ die Teilchengeschwindigkeit als Folge von Mischungsvolumeneffekten durch die verschiedenen Stoffmengendichten der diffundierenden Komponenten, und die Teilchengeschwindigkeit $w_S(z, t)$ berücksichtigt zusätzliche konvektive Flüsse, welche durch Sorption hervorgerufen werden.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Diffusionszelle sind Sorptionseffekte vernachlässigbar, vgl. nächster Abschnitt, sodass keine zusätzliche Konvektion auftritt. Des Weiteren handelt es sich bei Argon und Neon um nur schwach reale Gase, weshalb bei Drücken von maximal 10 bar nur geringe Unterschiede in den Stoffmengendichten ρ_i und ρ_j resultieren. Daher werden die konvektiven Flüsse in Form einer Lösung des Störterms $F_w(z, t)$, vgl. Gleichung (2.25), nicht berücksichtigt.

2.2.4.3 Quellen und Senken

Der Störterm $F_r(z, t)$ entspricht Quellen oder Senken als Folge von Sorptionseffekten, die sich während des Diffusionsvorgangs aufgrund des konstanten Volumens der Diffusionszelle in Form einer dynamischen Druckänderung $\Delta p_S(t)$ bemerkbar machen. Kerl und Mitarbeiter verwendeten für mögliche Druckänderungen $\Delta p(t)$ in der Diffusionszelle folgenden Ansatz:

$$\Delta p(t) = \Delta p_S(t) + \Delta p_M(t) . \quad (2.30)$$

Hierin sind $\Delta p_S(t)$ die Druckänderung aufgrund von Sorptionseffekten und $\Delta p_M(t)$ die Druckänderung, welche durch den Mischungsvolumeneffekt realer Gase verursacht wird. Letztere Druckänderung kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Delta p_M(t) = -\frac{4p_0^2\beta_2}{\pi^2 RT} f^{(1)}(t) , \quad (2.31)$$

mit p_0 als Druck im Anfangszustand der Diffusionsmessung und:

$$f^{(1)}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - e^{-2(2m+1)^2 t / \tau}}{2(2m+1)^2} , \quad \beta_2 = B_{ii} + B_{jj} - 2B_{ij} . \quad (2.32)$$

Hierin ist B_{ij} der zweite Druckvirialkoeffizient für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen i und j in der Gasmischung. Dieser Ansatz wurde von Kerl und Mitarbeitern auf Basis der Arbeiten von Ljunggren [6] sowie Gotoh und Mitarbeitern [53] entwickelt. Die Druckänderung $\Delta p_M(t)$ als Folge der sich ändernden Teilchenzahl der Mischung ist der Druckänderung $\Delta p_S(t)$, welche durch Sorption verursacht wird und zum Korrekturterm $\Delta \rho_{ir}(z,t)$ führt, vgl. Gleichung (2.26), überlagert und muss daher mit bestimmt werden.

Die dynamische Druckänderung $\Delta p(t)$ kann während des Diffusionsexperiments mit einem hochauflösenden Drucksensor direkt gemessen werden. Ergibt sich eine Abweichung zur erwarteten, nach Gleichung (2.31) berechneten Druckänderung $\Delta p_M(t)$, liegen durch Sorptionseffekte bedingte Druckänderungen $\Delta p_S(t)$ vor. Bei der von Kerl und Mitarbeitern verwendeten Diffusionszelle wurde Fett als Gleit- und Dichtmittel in der Scherebene verwendet. Durch Sorption und Desorption von Gas, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, wurde eine merkbare Druckänderung $\Delta p_S(t)$ verursacht [7]. Problematisch bei der Berücksichtigung dieser Druckänderung im Rahmen der Störungsrechnung von Kerl und Mitarbeitern war, dass die Sorption nur in der Scherebene auftrat, während sich Druckänderungen im Allgemeinen ortsunabhängig ausbreiten.

Eine weitere, jedoch wesentlich geringere Druckänderung $\Delta p_S(t)$ ist mit einer Senke aufgrund von Adsorption von Gas an den Zellwänden verbunden. Wie Jescheck [7] diskutierte, wird die Adsorptionsschicht jedoch bereits während der Befüllung der Diffusionszelle aufgebaut und bei Konzentrationsänderungen in der Gasphase schnell umgebildet, sodass dieser Effekt praktisch nicht zu beobachten ist. Auch eine Drucksenkung durch die Absorption von Gas in den verwendeten elastomeren Dichtungen konnte von Jescheck [7] und Kullnick [57] nicht gefunden werden.

Da bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Diffusionszelle kein Fett in der Scherebene verwendet wird, sollte die gemessene Druckänderung $\Delta p(t)$ der nach Gleichung (2.31) berechneten Druckänderung $\Delta p_M(t)$ entsprechen, welche bei der Mischung realer Gase auftritt. Eine durch Sorptionseffekte verursachte Druckänderung $\Delta p_S(t)$ und die daraus resultierende Korrektur der idealen Konzentration mit dem Term $\Delta \rho_{ir}(z,t)$ muss daher nicht berücksichtigt werden.

Die dynamische Druckänderung $\Delta p(t)$ bewirkt aufgrund der damit verbundenen Brechungsindexänderung eine zusätzliche Streifenverschiebung bei der interferometrischen Gasanalyse. Diese wird, wie bei Kerl und Mitarbeitern, berücksichtigt, indem bei der Lösung der Gleichungen (2.47) und (2.49) zur Bestimmung der Stoffmengendichten ρ_i und ρ_j der Druck

$$p(t) = p_0 + \Delta p(t) \quad (2.33)$$

eingesetzt wird, was dem während des Diffusionsexperiments kontinuierlich gemessenen Druck entspricht. Die dynamische Druckänderung sollte im Vergleich zum Absolutdruck in der Diffusionszelle klein ausfallen, da es sich bei Argon und Neon um schwach reale Gase handelt.

2.3 Holografische Interferometrie

Die Stoffmengendichten in der Diffusionszelle werden aus einer Brechungsindexmessung mittels der holografischen Interferometrie bestimmt. In der Literatur existieren zahlreiche Monografien zu den verschiedenen Methoden der Holografie bzw. der holografischen Interferometrie, z. B. Ackermann und Eichler [77], Kreis [78], Hariharan [79] sowie Vest [80]. In den beiden folgenden Abschnitten wird die holografische Interferometrie phänomenologisch beschrieben. Methoden und mathematische Grundlagen der holografischen Interferometrie sind in Anhang A zusammengestellt.

2.3.1 Begriffsbestimmung

Der Begriff Holografie setzt sich aus den griechischen Wörtern "holos = ganzheitlich" sowie "graphein = schreiben" zusammen und bedeutet die Aufzeichnung und Rekonstruktion der gesamten, in einer optischen Wellenfront enthaltenen Informationen. Im Unterschied zur herkömmlichen Fotografie wird dabei nicht nur die Amplitude, sondern auch die Phase der Wellenfront in einer lichtempfindlichen Schicht gespeichert. Hierdurch wird eine dreidimensionale Rekonstruktion, d. h. die Entstehung eines virtuellen Bildes, ermöglicht. Die Holografie beruht auf der Wellennatur des Lichts, genauer gesagt auf Interferenz und Beugung. Entdeckt wurde sie 1948 von dem Physiker Dennis Gabor, welcher 1971 den Nobelpreis für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Holografie erhielt. Mit der Erfindung des Lasers in den 1960er Jahren wurde die Holografie bedeutsam für Kunst, Technik und Wissenschaft.

Die holografische Interferometrie ist eine Anwendung der Holografie, bei der zwei oder mehr Wellenfelder interferometrisch miteinander verglichen werden und mindestens eines davon holografisch aufgezeichnet und rekonstruiert wird. Die Besonderheit besteht darin, dass die Rekonstruktion zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt erfolgen kann, d. h. die zu vergleichenden Wellenfelder bzw. Zustände des Objekts müssen nicht gleichzeitig existieren. Durch physikalische Veränderungen des Objekts wird die Phase eines der Wellenfelder beeinflusst, was zur Entstehung von Interferenzstreifen führt. Diese Veränderungen müssen dabei so klein sein, dass Amplitudenänderungen vernachlässigt werden können. Der verfügbare Messbereich ist an die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts gekoppelt und erstreckt sich je nach Möglichkeit der Interferenzstreifenlokalisierung von $1/100 \lambda$ bis 100λ . Anwendungen der holografischen Interferometrie als kontaktlose und nichtinvasive Messmethode sind die Bestimmung von Dichte-, Konzentrations- und Temperaturfeldern sowie die Materialprüfung.

2.3.2 Interferenz und Beugung

Für die Holografie werden eine Objektwelle und eine Referenzwelle benötigt, welche aufgeweiteten Laserstrahlen entsprechen. Die Objektwelle passiert das zu untersuchende Objekt und trifft dann gemeinsam mit der ungestörten Referenzwelle auf eine lichtempfindliche Schicht, beispielsweise eine Hologrammplatte. Die Objektwelle ist charakterisiert durch ihre Amplitude, welche die Helligkeit bzw. Intensität beschreibt, und

ihre Phase, welche Informationen über die Form des Objekts beinhaltet. In einer lichtempfindlichen Schicht können prinzipiell jedoch nur Intensitätsinformationen gespeichert werden. Unter Zuhilfenahme der Referenzwelle werden durch die Interferenz beider Wellen die Phaseninformationen des Objekts in ein Intensitätsmuster umgewandelt, welches dann in der lichtempfindlichen Schicht gespeichert wird.

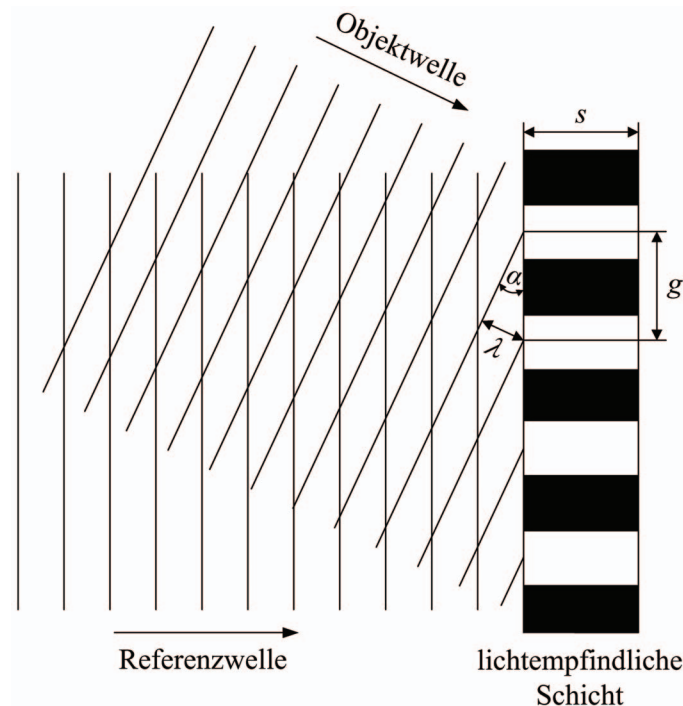


Abbildung 2.17: Speicherung des Interferenzstreifengitters

Treffen, wie in Abbildung 2.17 dargestellt, die Wellenberge (durchgezogene Linien) der zwei ebenen Wellen auf der lichtempfindlichen Schicht zusammen, führt die Interferenz zu einer Verstärkung und somit zur Ausbildung paralleler heller Interferenzstreifen. Die Überlagerung von Wellenberg und Wellental führt zur Auslöschung und entsprechenden dunklen Interferenzstreifen.

Die Halbzellen der Loschmidt-Zelle werden vor dem Start der Diffusion mit reinen Gasen befüllt. Die Messbereiche der Halbzellen werden von der jeweiligen Objektwelle durchstrahlt, und das durch Überlagerung mit der Referenzwelle entstehende Interferenzstreifengitter wird in der lichtempfindlichen Schicht der Hologrammplatte gespeichert. Die Gitterkonstante g des Interferenzstreifengitters ist abhängig vom Auftreffwinkel der Wellen und ergibt sich aus:

$$g = \frac{\lambda}{\sin \alpha} . \quad (2.34)$$

Die lichtempfindliche Schicht mit der Dicke s wird an den Orten der hellen Interferenzstreifen belichtet. Durch Entwicklung und Fixierung der Hologrammplatte, vgl. Abschnitt 3.5.3.1, werden die belichteten Stellen in metallisches Silber umgewandelt und somit lichtundurchlässig. Durch diese Negativentwicklung entsteht ein Beugungsgitter,

welches als Hologramm bezeichnet wird. Das Hologramm wird anschließend, wie in Abbildung 2.18 dargestellt, wieder von der Referenzwelle beleuchtet.

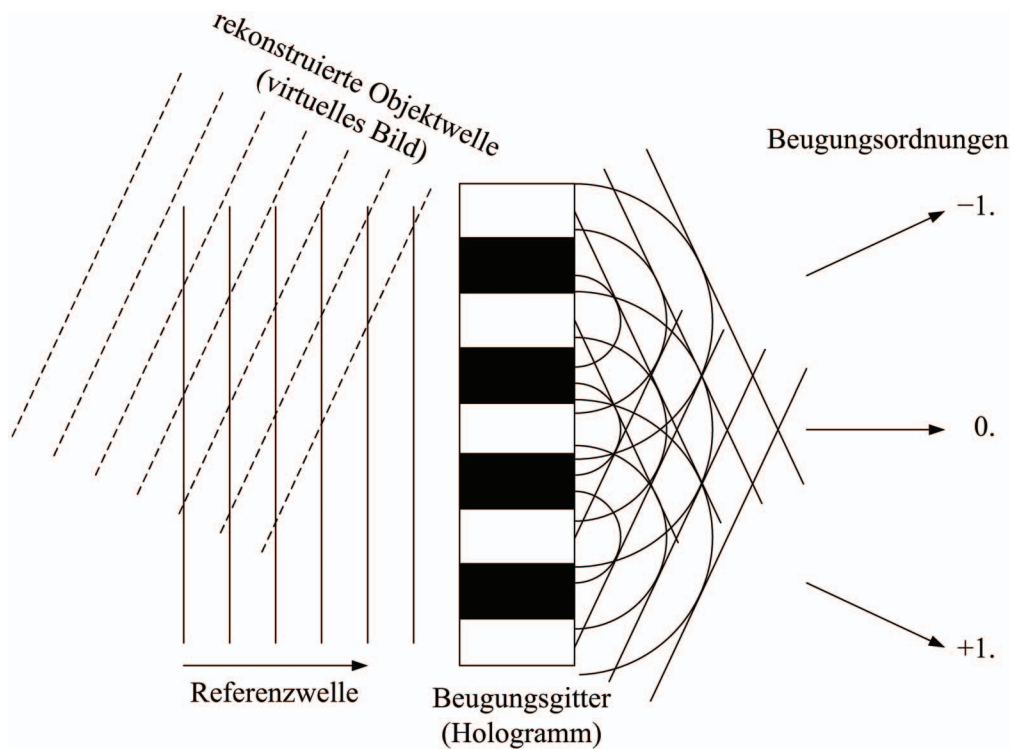


Abbildung 2.18: Rekonstruktion der Objektwelle

Dabei entstehen hinter dem Beugungsgitter entsprechend dem Huygensschen Prinzip Kreiswellen, welche miteinander interferieren. Es resultieren ebene Wellen verschiedener Beugungsordnungen. Die +1. Beugungsordnung entspricht der ursprünglichen Objektwelle, welche auf diese Weise rekonstruiert wird und durch das Hologramm hindurch als virtuelles Bild betrachtet werden kann. Dieses Verfahren wird als Holografie bezeichnet. Die 0. Beugungsordnung entspricht der transmittierten abgeschwächten Referenzwelle, die -1. Beugungsordnung der konjugiert komplexen Objektwelle.

Die holografische Interferometrie resultiert aus einem zweiten Schritt, bei dem die ursprüngliche, rekonstruierte Objektwelle mit der aktuellen Objektwelle interferiert, vgl. Abbildung 2.19. Wird der Schieber der Diffusionszelle geöffnet, kommt es durch den vertikalen Konzentrationsgradienten zur Ausbildung einer Gasmischung, was mit einer Änderung des Brechungsindex und somit der Phasenänderung der aktuellen Objektwelle verbunden ist. Durch die Interferenz von rekonstruierter und aktueller Objektwelle entsteht ein sich mit der Zeit veränderndes Interferenzstreifenmuster, welches für die Messbereiche in den Halbzellen von jeweils einer Kamera beobachtet und als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird. Voraussetzung für die Entstehung der Interferenzstreifen ist ein Brechungsindexunterschied der reinen Gase, der im Hinblick auf geringe Messunsicherheiten möglichst groß sein sollte.

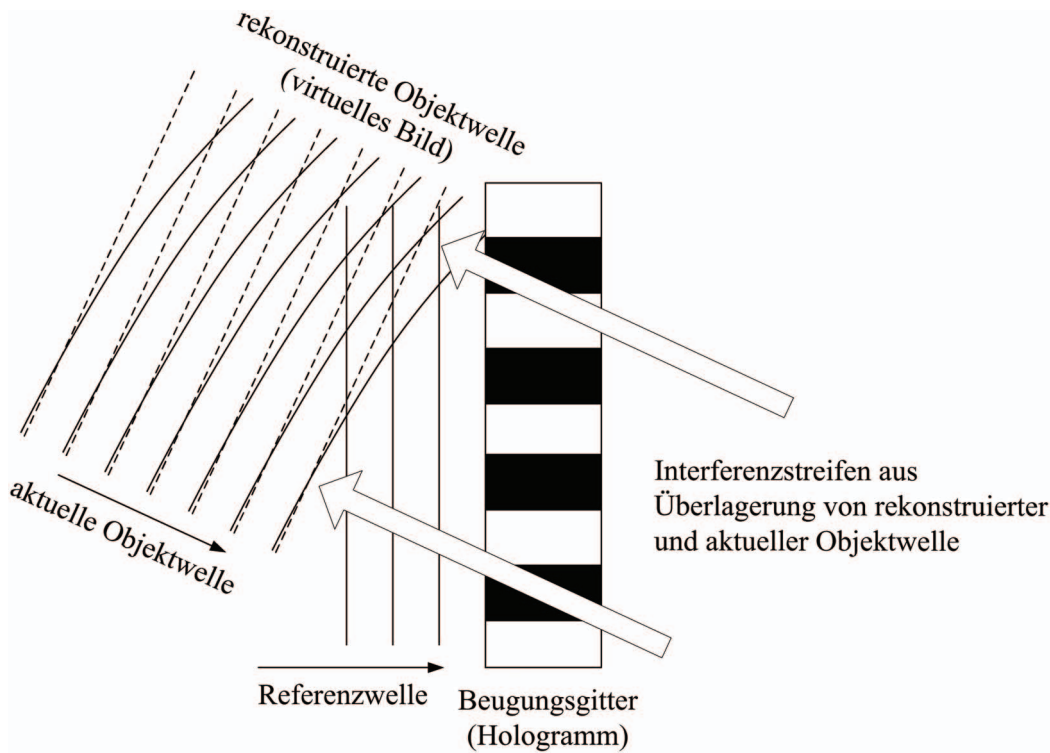


Abbildung 2.19: Interferenz von rekonstruierter und aktueller Objektwelle während eines Diffusionsexperiments

2.3.3 Berechnung der Stoffmengendichte

Aus dem während des Diffusionsexperiments durch die Superposition von rekonstruierter und aktueller Objektwelle entstehenden Interferenzstreifenmuster werden die Stoffmengendichten des binären Gasgemisches in beiden Halbzellen der Diffusionszelle in Abhängigkeit von Ort und Zeit und schließlich die Diffusionskoeffizienten ermittelt. In den folgenden Abschnitten wird der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Stoffmengendichte erläutert.

2.3.3.1 Molrefraktion reiner Gase

Die Molrefraktion R_m eines reinen Gases kennzeichnet die Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Stoffmengendichte ρ . Sie wird durch die Lorentz-Lorenz-Gleichung beschrieben:

$$R_m(\lambda, \rho) = \frac{n(\lambda, \rho)^2 - 1}{n(\lambda, \rho)^2 + 2} \rho^{-1} = A_R + B_R \rho + C_R \rho^2 + \dots \quad (2.35)$$

Hierin sind A_R , B_R und C_R der erste, zweite und dritte Brechungsvirialkoeffizient (engl. refractivity virial coefficient). Diese Beziehung steht in engem Zusammenhang mit der Clausius-Mossotti-Gleichung:

$$P = \frac{\varepsilon_r^2 - 1}{\varepsilon_r + 2} \rho^{-1} = A_\varepsilon + B_\varepsilon \rho + C_\varepsilon \rho^2 + \dots \quad (2.36)$$

Hierin sind P die Polarisierung, $\varepsilon_r = n^2$ die relative Permittivität (Dielektrizitätskonstante) und A_ε , B_ε und C_ε der erste, zweite und dritte dielektrische Virialkoeffizient. Für atomare Gase ohne permanentes Dipolmoment berechnet sich A_ε aus der Avogadro-Konstanten N_A und der Polarisierbarkeit α_0 :

$$A_\varepsilon = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_0 ; \quad (2.37)$$

und die dielektrischen Virialkoeffizienten sind dann gleich den Brechungsvirialkoeffizienten. Da der Brechungsindex von Gasen bei mäßigen Dichten nur wenig größer als eins ist, kann in Gleichung (2.35) die Gladstone-Dale-Näherung eingeführt werden:

$$\frac{n(\rho)^2 - 1}{n(\rho)^2 + 2} \approx \frac{2}{3} (n(\rho) - 1). \quad (2.38)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex kann dabei weggelassen werden, da in dieser Arbeit mit einer konstanten Wellenlänge gearbeitet wird.

Die Stoffmengendichte eines realen Gases lässt sich mit der Virialgleichung darstellen:

$$\frac{p}{RT} = \rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \dots \quad (2.39)$$

Hierin ist R die universelle Gaskonstante. Der Druck p und die Temperatur T sind Messgrößen. B und C sind der zweite und dritte Druckvirialkoeffizient, wofür genaue Werte in der Literatur vorliegen, vgl. Abschnitt 5.2.1.

Die ersten Brechungsvirialkoeffizienten A_R der reinen Gase werden durch Brechungsindexmessungen mit der gleichen Apparatur selbst bestimmt. Hierbei befindet sich in der Diffusionszelle ein homogenes Gas unter einem bestimmten Druck bei einer konstanten Temperatur. Durch Absenken des Druckes bis auf Vakuum entstehen bei der Überlagerung von rekonstruierter und aktueller Objektwelle Interferenzstreifen, welche registriert werden. Die Interferometergleichung (A.44) lässt sich wie folgt umformen:

$$\Delta n(p) = k(p) \frac{\lambda}{l}. \quad (2.40)$$

Der Brechungsindex hängt dabei nur vom Druck in der Diffusionszelle ab. Die Brechungsindexänderung zwischen einem bestimmten Druck p und Vakuum ergibt sich aus:

$$\Delta n(p) = n(p) - n(p=0) = n(p) - 1. \quad (2.41)$$

Man erhält:

$$n(p) = 1 + \left(k(p) + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l}, \text{ mit } k(p) = 0, 1, 2, \dots \quad (2.42)$$

Der Summand $1/2$ resultiert daraus, dass es sich als praktisch erweist, zu Beginn des Versuchs ein helles anstatt eines dunklen Nullfeldes einzustellen, vgl. Anhang A.2.5. Aus jedem sich im Laufe des Versuchs ausbildenden Interferenzstreifen k kann nun ein Wert des Brechungsindex n in Abhängigkeit vom Druck p in der Diffusionszelle berechnet werden. Die optische Weglängenänderung ΔL_{opt} aufgrund der Druckänderung in der Diffusionszelle ist hierbei nicht von der z -Richtung abhängig, da kein örtlicher, sondern nur ein zeitlicher Brechungsindexgradient vorliegt. Sie beträgt entsprechend Gleichung (A.43):

$$\Delta L_{\text{opt}}(p) = (n(p) - 1)l. \quad (2.43)$$

Es resultiert eine ebenfalls von z unabhängige Intensität nach Gleichung (A.47):

$$I(p) = 2E_{00}^2 \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta L_{\text{opt}}(p) \right) \right]. \quad (2.44)$$

Bei den Brechungsindexmessungen entstehen also Interferenzbilder mit einer konstanten Intensität über das gesamte Bild, welche sich periodisch in Abhängigkeit vom Druck in der Diffusionszelle ändert. Für reine Brechungsindexmessungen als Funktion des Druckes genügt auch eine einfache, nicht holografische Interferometrie, wie sie von zahlreichen Autoren angewendet wurde, z. B. von Kullnick [57], Kerl und Häusler [81] und Achtermann *et al.* [82].

Zur Ermittlung des ersten Brechungsvirialkoeffizienten von Argon und Neon wird Gleichung (2.35) in einer gekürzten Form verwendet:

$$\frac{n(p)^2 - 1}{n(p)^2 + 2} = A_R \rho + \delta. \quad (2.45)$$

Hierbei wird der durch den zweiten und dritten Brechungsvirialkoeffizienten verursachte Beitrag zu $(n-1)$ vernachlässigt. Dieser liegt bei 20°C und 10 bar für Argon lediglich im Bereich von 10^{-7} , was 0,017 % entspricht, und für Neon im Bereich von 10^{-8} , was $-0,004$ % entspricht. Für diese Abschätzung wurden die Brechungsvirialkoeffizienten von Achtermann *et al.* [82] benutzt, welche mit der Methode der Differenzial-Interferometrie bestimmt wurden, vgl. Tabelle 4.3. Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist für die Bestimmung von zweiten und dritten Brechungsvirialkoeffizienten zu ungenau.

Veranschaulicht man sich den linken Teil der Gleichung (2.45) als Funktion der Stoffmengendichte, welche aus Gleichung (2.39) berechnet wird, in einem Diagramm, vgl. Abbildung 4.2, so erhält man mit einem Geradenausgleich aus dem Anstieg den ersten Brechungsvirialkoeffizienten A_R . Der Achsenabschnitt δ berücksichtigt eine verbleibende Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ zwischen $p = 0$ und dem letzten aufgezeichneten Intensitätsminimum.

2.3.3.2 Molrefraktion von Gasgemischen

Bei der binären Diffusion der Gase i und j entsteht ein Brechungsindexgradient in der vertikalen z -Richtung der Diffusionszelle. Die von Ort und Zeit abhängige Molrefraktion $R_{m,mix}$ der Mischung resultiert aus der folgenden Lorentz-Lorenz-Gleichung:

$$R_{m,mix}(z,t) = \frac{n_{mix}(z,t)^2 - 1}{n_{mix}(z,t)^2 + 2} \rho^{-1} = A_{Rmix} + B_{Rmix} \rho + C_{Rmix} \rho^2 + \dots, \quad (2.46)$$

die umgeformt werden kann zu:

$$\begin{aligned} \frac{n_{mix}(z,t)^2 - 1}{n_{mix}(z,t)^2 + 2} = & A_{Ri} \rho_i + A_{Rj} \rho_j + B_{Rii} \rho_i^2 + 2B_{Rij} \rho_i \rho_j + B_{Rjj} \rho_j^2 \\ & + C_{Riii} \rho_i^3 + 3C_{Riiij} \rho_i^2 \rho_j + 3C_{Rijij} \rho_i \rho_j^2 + C_{Rjjjj} \rho_j^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.47)$$

Für die Stoffmengendichte des realen Gasgemisches gilt die Virialgleichung

$$\frac{p}{RT} = \rho + B_{mix} \rho^2 + C_{mix} \rho^3 + \dots, \quad (2.48)$$

bzw.:

$$\begin{aligned} \frac{p}{RT} = & \rho_i + \rho_j + B_{ii} \rho_i^2 + 2B_{ij} \rho_i \rho_j + B_{jj} \rho_j^2 \\ & + C_{iii} \rho_i^3 + 3C_{iiij} \rho_i^2 \rho_j + 3C_{ijij} \rho_i \rho_j^2 + C_{jjjj} \rho_j^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die Ermittlung der gemischten Brechungs- und Druckvirialkoeffizienten ist in den Abschnitten 4.4 und 5.2.1 beschrieben.

Die Brechungsindizes n_{i0} bzw. n_{j0} der reinen Gase vor dem Start der Diffusion lassen sich entsprechend Gleichung (2.42) mit folgenden Beziehungen darstellen:

$$n_{i0} = 1 + \left(k_{i0} + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l}, \quad n_{j0} = 1 + \left(k_{j0} + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l}. \quad (2.50)$$

Die Interferenzstreifenordnungen k_{i0} und k_{j0} sind hierbei die Anzahl der Interferenzstreifen zwischen Vakuum ($n = 1$) und dem Anfangszustand 0 der Diffusionsmessungen. Der Brechungsindex $n_{mix}(z,t)$ der Mischung ist in Analogie zu den Gleichungen (2.50) wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned} \text{untere Halbzelle: } n_{mix}(z,t) &= n_{i0} - \left(k_{mix}(z,t) + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l}, \quad k_{mix} = 0, 1, 2, \dots, \\ \text{obere Halbzelle: } n_{mix}(z,t) &= n_{j0} + \left(k_{mix}(z,t) + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l}, \quad k_{mix} = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.51)$$

Vor dem Start der Diffusion befindet sich das schwere Gas i in der unteren Halbzelle, das leichte Gas j in der oberen. Ausgehend von n_{i0} verringert sich der Brechungsindex

n_{mix} in der unteren Halbzelle durch den Diffusionsvorgang, während sich n_{mix} in der oberen im Vergleich mit n_{j0} erhöht. Bei diesem Messverfahren wird die eigentliche Diffusionsmessung zu einer Differenzmessung der Brechungsindizes. Werden die Brechungsindizes der reinen Gase dabei mit der gleichen Apparatur bestimmt, kompensieren sich die Unsicherheiten, die für die Bestimmung der Länge l der Diffusionszelle sowie für die Wellenlänge λ des Lasers anzunehmen sind. Dies wird bei der Analyse der Unsicherheiten der Diffusionsmessungen in Abschnitt 5.4 deutlich.

Für die Berechnung der Brechungsindizes n_{i0} bzw. n_{j0} der reinen Gase im Anfangszustand der Diffusionsmessung werden folgende Gleichungen genutzt, welche aus der umgestellten Gleichung (2.35) bei Vernachlässigung der höheren Brechungsvirialkoeffizienten resultieren:

$$n_{i0} = \sqrt{\frac{1 + 2A_{Ri}\rho_{i0}}{1 - A_{Ri}\rho_{i0}}}, \quad n_{j0} = \sqrt{\frac{1 + 2A_{Rj}\rho_{j0}}{1 - A_{Rj}\rho_{j0}}}. \quad (2.52)$$

Hierbei werden für die ersten Brechungsvirialkoeffizienten A_{Ri} und A_{Rj} die in separaten Brechungsindexmessungen selbst bestimmten Werte gemäß Tabelle 4.2 eingesetzt.

Bei der Auswertung der Diffusionsmessungen bilden die Gleichungen (2.47) und (2.49) ein nichtlineares Gleichungssystem zur Berechnung der Stoffmengendichten ρ_i und ρ_j . Die Interferenzstreifenordnung $k_{\text{mix}}(z,t)$ der Mischung in den Gleichungen (2.51) wird aus den während des Diffusionsexperiments aufgezeichneten Interferenzstreifenbildern ermittelt. Die Streifenordnung hängt hierbei vom Ort innerhalb des Bildes ab sowie vom Zeitpunkt der Aufnahme. Durch Einsetzen von $\rho_i(z,t)$ für die ermittelten Interferenzstreifen in Gleichung (2.21) erhält man vom Molenbruch $x_i(z,t) = \rho_i(z,t)/\rho$ abhängige Werte für den Diffusionskoeffizienten D_{ij} .

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle

3.1.1 Konstruktionsvorgaben für die Diffusionszelle

Die im Rahmen dieser Arbeit neu konstruierte und aufgebaute Loschmidt-Diffusionszelle sollte für Drücke von Hochvakuum bis 10 bar und Temperaturen von 10 bis 80°C ausgelegt werden. Die Halbzellen in der Form von Hohlquadraten haben jeweils eine Höhe von 200 mm und einen Querschnitt von 200x20 mm. Als optische Zugänge sind planparallele Fenster eingesetzt, wodurch die Länge l der Diffusionszelle mit geringen Unsicherheiten bestimmt werden kann. Um Sorptionseffekte zu vermeiden, sollten keine Gleit- oder Schmiermittel verwendet werden, d. h. die Dichtigkeit der Diffusionszelle nach außen sowie der Halbzellen gegeneinander sollte allein durch die Konstruktion gewährleistet werden. Dafür sind die beiden Halbzellen fest übereinander angeordnet, sodass nur sich nicht bewegendende Teile nach außen gedichtet werden müssen. Dieses stellt einen wesentlichen Vorteil der Konstruktion im Vergleich mit dem im Schrifttum üblichen Aufbau einer Scherenzelle dar, vgl. Abschnitt 2.1.2.3.

3.1.1.1 Länge der Diffusionszelle

Für ein ausreichendes Auflösungsvermögen der holografischen Interferometer ist die Festlegung der Länge l der Diffusionszelle entscheidend. Entsprechend der Interferometergleichung (A.44) ergibt sich:

$$l = k \frac{\lambda}{\Delta n}. \quad (3.1)$$

Die Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm des Laserlichtes ist durch den verwendeten Helium-Neon-Laser festgelegt. Die Unsicherheit der Diffusionsmessungen, vgl. Abschnitt 5.4, hängt wesentlich von der Gesamtanzahl der im Verlauf der Diffusion entstehenden Interferenzstreifen k ab, welche mindestens 30 betragen sollte. Da zum Ende des Versuchs $x_i = x_j = 0,5$ ist, berechnet sich der Brechungsindexunterschied Δn wie folgt:

$$\Delta n = \frac{1}{2} (n_{i0} - n_{j0}). \quad (3.2)$$

Für Argon-Neon bei 1 bar und 20°C beträgt $\Delta n = 9,84 \cdot 10^{-5}$, und man erhält $l = 193$ mm. Die Länge der Diffusionszelle wurde daher auf 200 mm festgelegt. Eine größere Länge würde in einer größeren Anzahl von Interferenzstreifen und somit in geringeren Messunsicherheiten resultieren, ist jedoch hinsichtlich des höheren Fertigungsaufwandes und der Vermeidung von Temperaturgradienten bei der Thermostatisierung ungünstig. Vielmehr ist es vorteilhaft, Diffusionsmessungen bei höheren Drücken durchzuführen, da sich der Brechungsindexunterschied Δn der reinen Gase nahezu line-

ar mit zunehmender Dichte vergrößert, vgl. Abbildung 4.2. So ergibt sich bereits bei einem Druck von 2 bar $k \approx 60$.

Die maximale Auflösung der Interferometer beträgt ca. 30 bzw. 50 Streifen pro Bild, damit bei einer vertikalen Auflösung der Kameras von 768 bzw. 1280 Pixel noch eine zuverlässige Bestimmung der Minimapositionen gewährleistet ist, vgl. Abschnitt 5.4. Bei einer eingestellten Bildhöhe von ca. 30 mm und der gewählten Länge $l = 200$ mm wird diese Grenze für das Gaspaar Argon-Neon bei einem Druck von 10 bar mit ca. 30 Streifen erreicht. Sollen Gaspaare mit stärker unterschiedlichen Brechungsindexkoeffizienten untersucht werden, muss die Größe des Aufnahmebereiches der Kameras durch Verstellung der Zoom-Objektive verringert werden, vgl. Abschnitt 3.4.3.2, um Messungen bis 10 bar zuverlässig durchführen zu können.

3.1.1.2 Höhe der Diffusionszelle

Die Festlegung der Höhe L der Diffusionszelle ist entscheidend für die Zeitdauer der Diffusionsexperimente. Aus Abbildung 2.14 bis Abbildung 2.16 ist ersichtlich, dass bis zum nahezu vollständigen Angleichen des Molenbruches in den beiden Halbzellen reduzierte Zeiten von $t/\tau = 4$ erforderlich sind. Mit Gleichung (2.19) ergibt sich als Zeit t für den Diffusionsversuch:

$$t = 4 \frac{L^2}{\pi^2 D_{ij}}. \quad (3.3)$$

Bei einem mittleren Diffusionskoeffizienten von $D_{ij} = 0,316 \text{ cm}^2/\text{s}$ für Ar-Ne bei 1 bar und 20°C resultiert bei einer festgelegten Höhe von $L = 400$ mm eine Diffusionszeit von etwa 2000 Sekunden. Die Zeitdauer der Diffusionsexperimente verlängert sich näherungsweise proportional mit steigendem Druck, da $D_{ij}\rho \approx \text{konst}$ ist. Somit ergeben sich bei Drücken von 10 bar sehr lange Diffusionszeiten von etwa 5,6 Stunden, in denen es zu Problemen mit der Stabilität der holografischen Interferometer aufgrund von Temperaturschwankungen kommen kann, vgl. Abschnitt 5.4. Auch wenn eine Halbierung der Höhe der Diffusionszelle für das Gaspaar Ar-Ne günstiger gewesen wäre, wurde auf eine solche verzichtet, da die Diffusionszelle ebenfalls für Messungen an Gaspaaren mit größeren binären Diffusionskoeffizienten ausgelegt werden sollte und ein hinreichend großer Platz für den Aufbau der holografischen Interferometer benötigt wird. Aus der Arbeitsgruppe von Dunlop und Mitarbeitern [60, 66] sind Loschmidt-Zellen bekannt, bei denen zylindrische Halbzellen unterschiedlicher Länge zu einer Diffusionszelle zusammengebaut werden konnten, um die Diffusionszeit anzupassen. Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Diffusionszelle wurde auf eine derartige Konstruktion verzichtet.

3.1.1.3 Breite der Diffusionszelle

Die Breite b der Diffusionszelle sollte nicht weniger als 10...20 mm betragen, um einen angemessenen breiten Bildausschnitt zur Aufzeichnung der Interferenzstreifenmuster zu erhalten und Beugungseffekte zu minimieren. Des Weiteren hängt die Temperaturänderung beim Mischen realer Gase (Dufour-Effekt) ebenfalls von b ab, wie Ljunggren

[6] feststellte. Danach ist die auftretende Temperaturänderung direkt proportional zum Verhältnis $(b/L)^2$, welches möglichst gering gehalten werden sollte:

$$\left(\frac{b}{L}\right)^2 \ll 1. \quad (3.4)$$

Mit einer Wahl von $b = 20$ mm ergibt sich $(b/L)^2 = 0,0025$. Bei der von Ljunggren [6] entwickelten Loschmidt-Zelle betragen $b = 15$ mm und $L = 360$ mm. Es soll darauf hingewiesen werden, dass eine Loschmidt-Zelle auch so dimensioniert werden kann, dass der Dufour-Effekt als Messgröße zur Konzentrationsbestimmung genutzt wird, vgl. Abschnitt 2.1.3.

Die Breite b der Diffusionszelle hat des Weiteren einen Einfluss auf die Einhaltung der Anfangsbedingungen der Diffusion im Zusammenhang mit dem Schervorgang. Die zu überscherende Breite sollte möglichst klein sein, wofür Ljunggren [6] folgende Beziehung zur Abschätzung verwendete:

$$\tau_v \approx \frac{b^2}{\pi^2 \nu} \ll t. \quad (3.5)$$

Dabei ist τ_v die Relaxationszeit für das Verschwinden des durch den Schervorgang hervorgerufenen Geschwindigkeitsfeldes; und ν ist die kinematische Viskosität, welche bei Gasen im Bereich von etwa $0,1 \dots 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ liegt. Hieraus resultieren Relaxationszeiten von $0,4 \dots 4$ s, welche deutlich kleiner als die Diffusionszeiten sind. Somit sollten Störungen durch den Schervorgang nur am Anfang der Diffusion von Bedeutung sein und sich auf die Messwerterfassung nicht auswirken, da die Diffusionsfronten die Messbereiche in den beiden Halbzellen dann noch nicht erreicht haben. Bei Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Kerl [55, 83] wurde festgestellt, dass die Zeit, die für den Schervorgang benötigt wird, praktisch keinen Einfluss auf die Größe der durch den Schervorgang verursachten Störung hat, welche somit als konstant betrachtet werden. Eine darüber hinaus auftretende Konvektion durch den Schervorgang konnte von Boyd *et al.* [50] und Waldmann [84] nicht beobachtet werden, was auch von Kerl [55] diskutiert wurde. Der Einfluss des Schervorgangs auf die Resultate der durchgeführten Diffusionsmessungen wird in Abschnitt 5.3.1 weiter diskutiert.

3.1.2 Konstruktive Ausführung der Diffusionszelle

In Abbildung 3.1 bis Abbildung 3.4 sind Konstruktionszeichnungen der Loschmidt-Diffusionszelle dargestellt, welche mit Pro/ENGINEER Wildfire der Fa. PTC, USA, erstellt wurden. Die zwei fest übereinander stehenden Halbzellen (1, 2) werden mit Hilfe eines Schiebers (3) im Mittelteil der Diffusionszelle verbunden bzw. voneinander getrennt. Die Bewegung des Schiebers erfolgt mittels magnetischer Kraftübertragung. Hierfür wird ein äußerer Rahmen (4), in dem sich acht sehr starke Permanentmagnete aus Neodym-Eisen-Bor befinden (Typ NE3010, Fa. IBS Magnet, Berlin), von einem Schrittmotor in definierter Weise bewegt. Um die Reibungskräfte zu reduzieren, wurde der Magnetrahmen kugelgelagert. Der Schieber im Inneren der Diffusionszelle, in wel-

chem sich entsprechende Gegenmagnete befinden, kann somit in die offene oder geschlossene Position bewegt werden. Die Magnete wurden mit dem Klebstoff STYCAST® 2850 FT (Fa. Micro-Epsilon, Ortenburg) in den Schieber und den Magnetrahmen eingeklebt. Die Unterkante des Schiebers entspricht der genauen Mitte der Diffusionszelle und somit der Scherebene. Das Diffusionsvolumen (5) des Schiebers ist Bestandteil der oberen Halbzelle und muss in der geschlossenen Position mit demselben Gas wie diese befüllt werden, was durch Überströmkanäle (6) in der oberen Deckplatte (7) und im Schieber (3) realisiert wird. Während des Füllvorgangs erfolgt eine Abdichtung der unteren Schieberfläche gegen die untere Deckplatte (8), sodass ein Überströmen und Vermischen der Gase beider Halbzellen vor dem Start der Diffusion ausgeschlossen wird. Hierfür wird eine speziell angefertigte pneumatische Dichtung (9) aus einem Elastomer (Material NBR - Nitril-Butadien-Kautschuk, Fa. Deutsche Hutchinson, Mannheim) verwendet, welche den Zellquerschnitt umschließt. Vor der Befüllung der Diffusionszelle wird die Dichtung mit einem Gas aufgeblasen, wodurch sie sich gegen die Schieberfläche presst und die Abdichtung erfolgt, vgl. Abbildung 3.5. Sind die Gase eingefüllt, wird der Druck in der Dichtung abgesenkt, sodass sie sich wieder in die Nut zurückzieht. Zur Fixierung wurde die Dichtung, welche einen Querschnitt von 8x8 mm hat, am Nutgrund mit dem Klebstoff JB 2206 (Fa. Deutsche Hutchinson, Mannheim) eingeklebt. Wird der Schieber zum Starten des Diffusionsvorgangs in die offene Position bewegt, strömt das Gas aus der Kammer (10) durch seitliche Kanäle (11) im Schieber in die sich öffnende Kammer (12).

Aufgrund der gewählten Konstruktion ergaben sich besondere Anforderungen an die Beschaffenheit sowie an die Bearbeitung des verwendeten Stahls. Um die magnetische Kraftübertragung durch die untere Deckplatte sicherzustellen, wurde die gesamte Diffusionszelle aus nichtmagnetisierbarem Edelstahl 1.3974 (X2CrNiMnMoNNb23-17-6-3) nach Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 390 gefertigt. Der Stahl hat eine sehr hohe Zugfestigkeit ($R_m = 800 \dots 1050 \text{ N/mm}^2$), was für die Volumenkonstanz der Diffusionszelle bei Innendruckbelastung bzw. Vakuum wichtig ist, und eine hohe chemische Beständigkeit. Das Material wurde in Form von Schmiedeblocks von der Fa. Pauly Stahlhandel, Essen, geliefert und zunächst in der mechanischen Werkstatt des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik der Universität Rostock gehobelt. Die anschließenden Fräsarbeiten wurden in der Werkstatt des Instituts für Chemie durchgeführt. Die rechteckige Kontur 20x200 mm des Diffusionsvolumens wurde durch Drahterodieren der Einzelteile bei der Fa. Buchert Präzisionstechnik, Römhild, gefertigt. Hierbei wurden geringe Toleranzen ($\pm 0,05 \text{ mm}$) und hohe Oberflächengüten ($R_a \leq 0,7 \text{ }\mu\text{m}$) erreicht. Im nächsten Fertigungsschritt wurden sämtliche gegeneinander dichtenden und die aufeinander gleitenden Flächen der Diffusionszelle bei der Fa. RMT Maschinenbau, Rostock, geschliffen ($R_a \leq 0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Die hohe Oberflächengüte der Bauteile bewirkt eine geringe Gasadsorption an den Metalloberflächen. Anschließend wurden der Schieber sowie die Gleitflächen der oberen und unteren Deckplatte mit einer 5 μm starken Schicht aus Chromnitrid beschichtet (Fa. DOT, Rostock), um die Verschleißfestigkeit der sich aufeinander bewegenden Teile zu erhöhen. Die Einzelteile der Diffusionszelle sind mit Hilfe von O-Ringen aus NBR gedichtet und miteinander verschraubt.

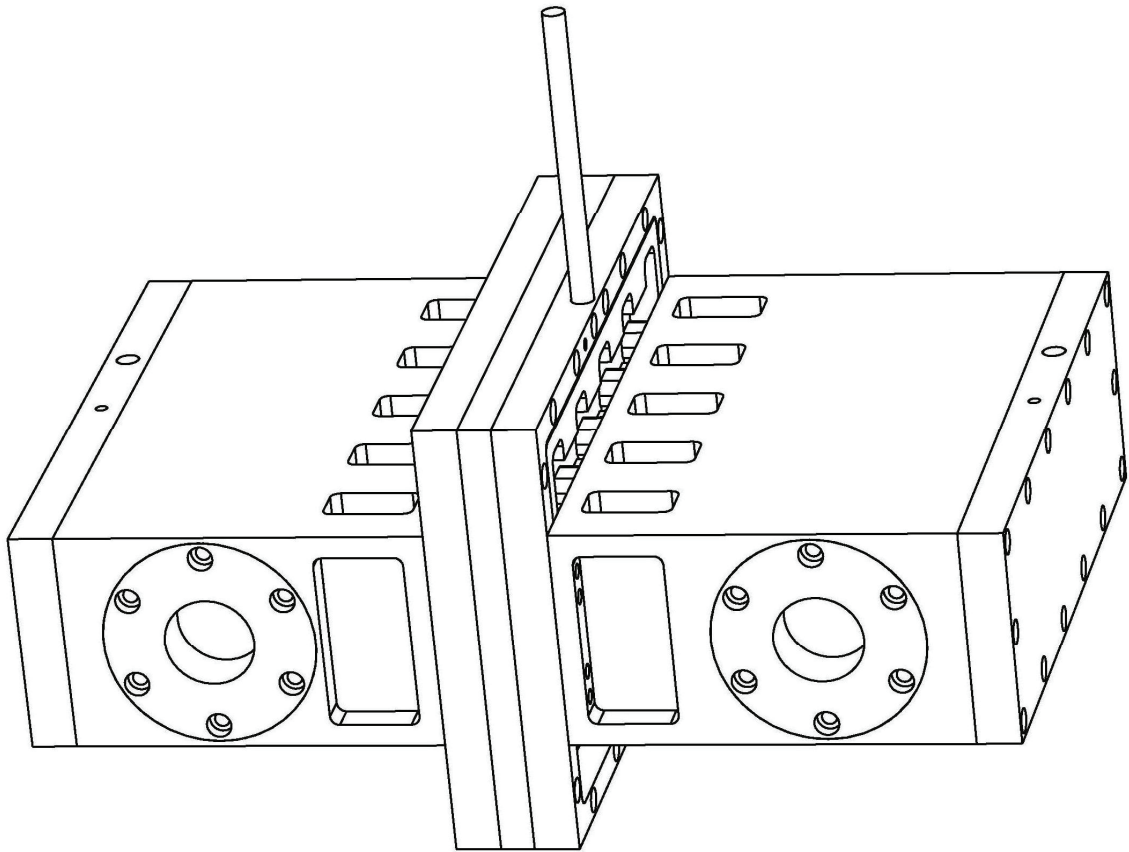


Abbildung 3.1: Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, 3-D Darstellung

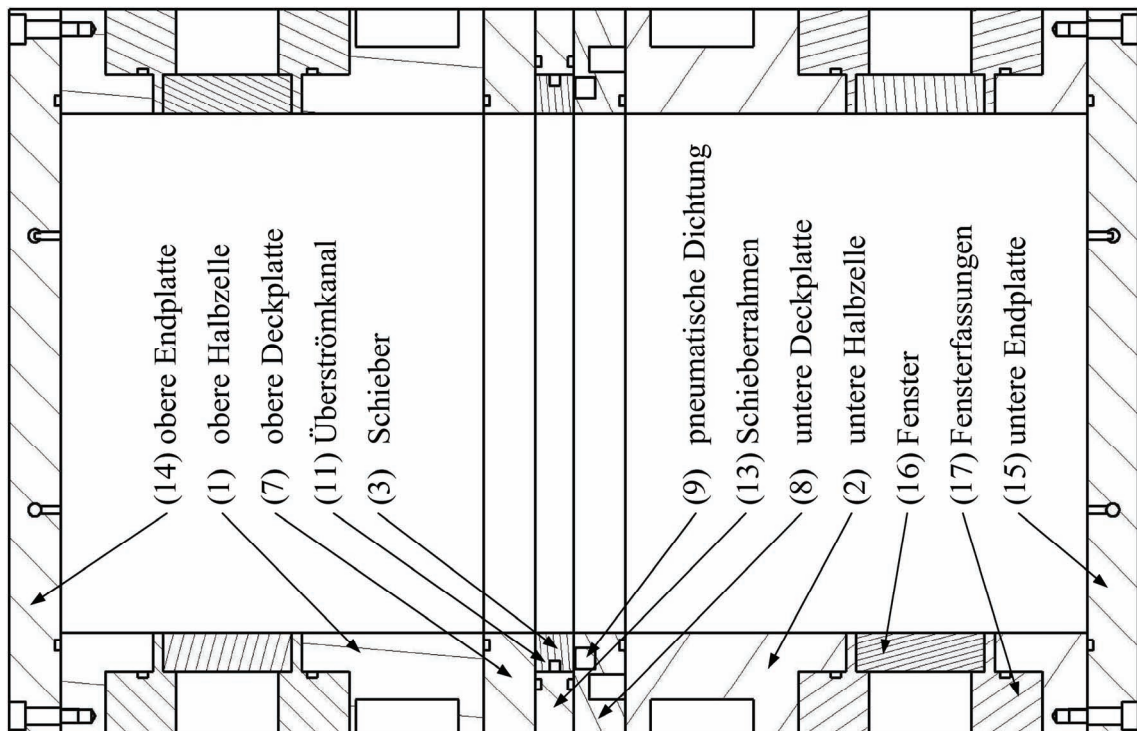


Abbildung 3.2: Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, Schnittdarstellung längs

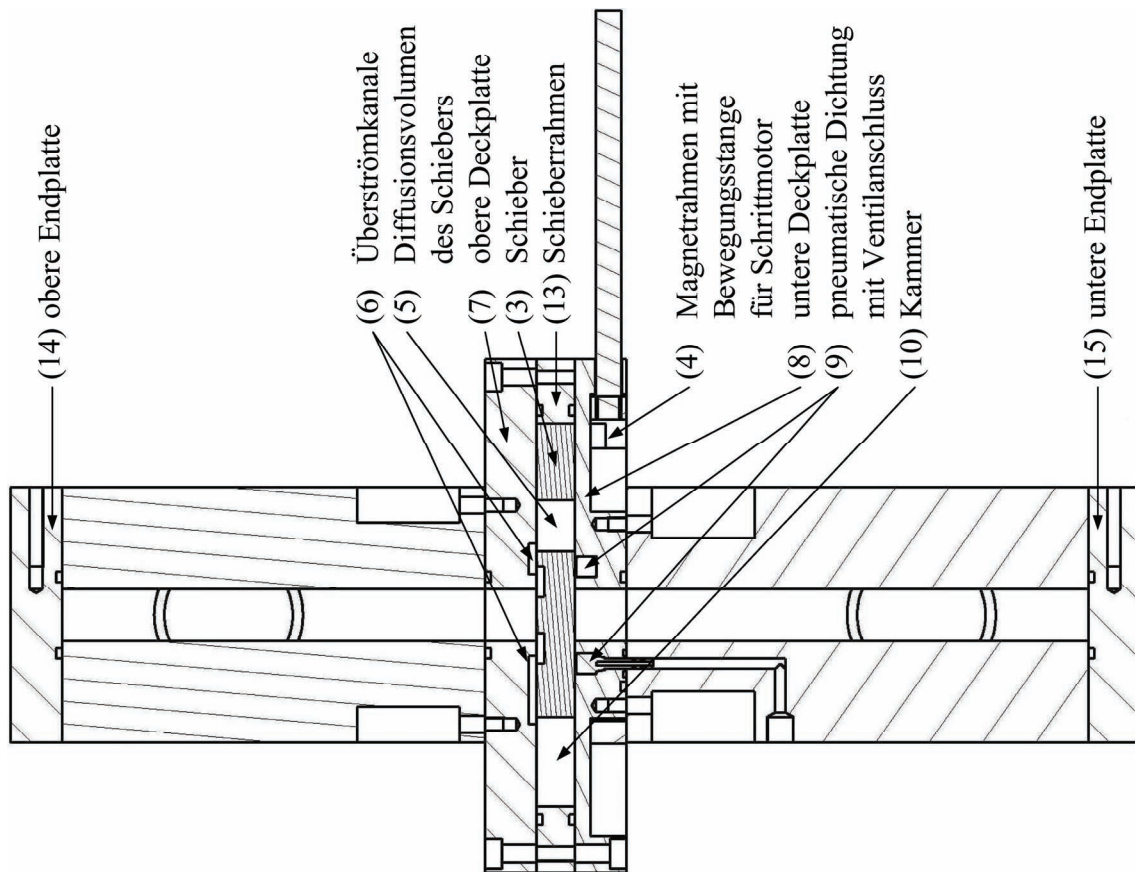


Abbildung 3.3: Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, Schnittdarstellung quer, Schieber geschlossen

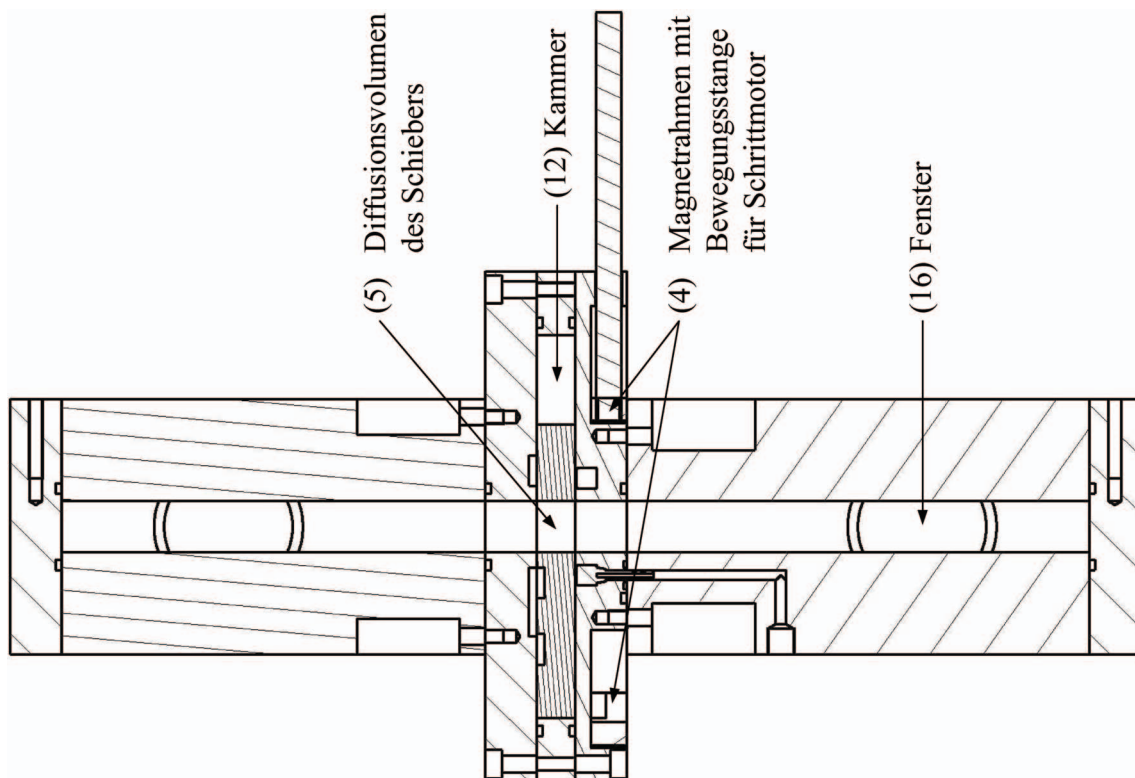


Abbildung 3.4: Aufbau der Loschmidt-Diffusionszelle, Schnittdarstellung quer, Schieber offen

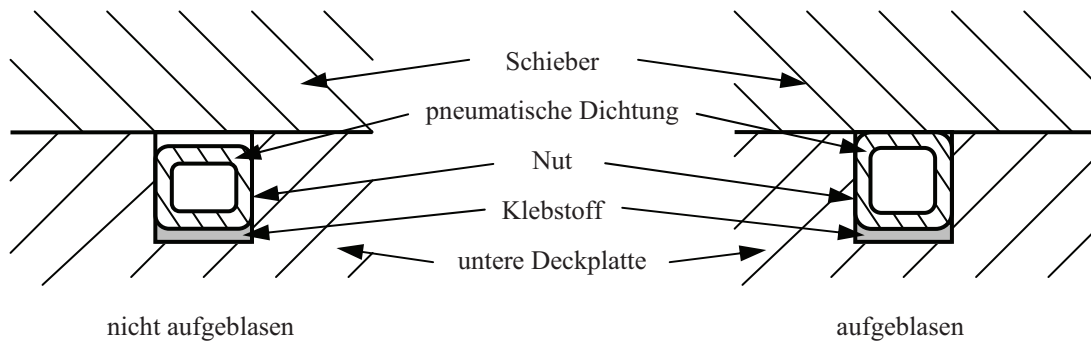


Abbildung 3.5: Funktionsweise der pneumatischen Dichtung

Beim ersten Zusammenbau der Diffusionszelle stellte sich heraus, dass der Spalt zwischen dem Schieber und den Deckplatten geringfügig vergrößert werden musste, um eine Leichtgängigkeit der Bewegung des Schiebers sicherzustellen. Daher wurden eine Metallfolie mit einer Dicke von 0,02 mm zwischen die obere Deckplatte (7) und den Schieberrahmen (13) gelegt und die Teile miteinander verschraubt. Die rechteckige Kontur dieser Folie aus Federstahl 1.4310 (X10CrNi18-8) wurde bei der Fa. h+s Präzisionsfolien, Pirk, lasergeschnitten.

In der vorliegenden Arbeit sollte eine symmetrische Loschmidt-Zelle verwendet werden. Aufgrund von Fertigungstoleranzen war es erforderlich, die montierte obere Halbzelle (einschließlich oberer Deckplatte und Schieberrahmen) und die untere Halbzelle (einschließlich unterer Deckplatte) noch einmal gemeinsam auf die gleiche Höhe zu schleifen, woraus die Länge $L/2 = 198,57 \pm 0,02$ mm resultierte. Die Unsicherheit setzt sich zusammen aus der Nichtparallelität der Flächen ($\pm 0,01$ mm) und der Messunsicherheit der Längenbestimmung ($\pm 0,01$ mm).

Die Halbzellen sind durch Endplatten (14, 15) abgeschlossen, in denen sich jeweils zwei Bohrungen für den Anschluss der Gasversorgung und der Absolutdruckaufnehmer befinden. Jeweils zwei M6 Gewindebohrungen in den Endplatten und Deckplatten einschließlich Schieberrahmen dienen zur Aufnahme von Platin-Widerstandsthermometern für die Temperaturmessung in der Diffusionszelle.

Als optischer Zugang für die holografische Interferometrie dienen Fenster (16), deren Mitte sich an den Stellen $\pm L/3$ in den Halbzellen befindet. Um die Diffusion nicht zu stören, schließen die Fenster bündig an der Innenwand ab. Zusätzlich sind Dichtigkeit sowie mechanische Stabilität bei Überdruck sowie bei Vakuum zu gewährleisten. Hierfür wurden spezielle Fassungen (17) konstruiert und gefertigt, in die zylindrische planparallele Fenster aus Kronglas BK 7 eingeklebt wurden. Bei Überdruck werden die Fenster durch einen Absatz in der Fassung gehalten, während bei Vakuum die Festigkeit der Klebeverbindung zur Aufnahme der Kräfte genügt. Der Klebstoff muss chemisch beständig, temperaturbeständig und besonders gasdicht sein. Des Weiteren muss nach dem Aushärten eine Restelastizität vorliegen, da Stahl und Glas einen unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen und auftretende Spannungen kompensiert werden müssen. Ursprünglich sollte der Klebstoff STYCAST[®] 2850 FT (2-Komponenten-Epoxydharz) verwendet werden, mit dem auch die Magnete eingeklebt wurden.

Nach Aushärtung der Klebeverbindung bei 80°C kam es allerdings während des Abkühlvorgangs zur Rissbildung in den Gläsern. Die Fenster wurden schließlich vom Fraunhofer Institut für Siliziumtechnologie, Itzehoe, mit dem 2-Komponenten-Epoxydharz EPO-TEK[®] H77 in die Fassungen eingeklebt. Die Gläser mit dem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 15 mm wurden von der Fa. Feinoptik Fink, Hof, geliefert. Die Ebenheitstoleranz ist $\leq \lambda/4$ und die der Parallelität ≤ 5 Bogenminuten. Die Fassungen sind mittels O-Ringen aus NBR gegen die Diffusionszelle gedichtet. Nach dem Einbau wurde die Länge $l = 200,10 \pm 0,05$ mm gemessen. Die Unsicherheit ergibt sich aus den Fertigungstoleranzen.

3.2 Aufbau der Thermostatisierung

3.2.1 Konstruktionsvorgaben für die Thermostatisierung

Die Diffusionszelle sollte im Bereich von 10 bis 80°C thermostatisierbar sein. Mögliche Temperaturgradienten sollten minimiert werden, um den Einfluss von Thermodiffusion zu verhindern. Dafür sollte ein Thermostatisiergehäuse konstruiert und aufgebaut werden, welches von einer Temperierflüssigkeit aus einem Thermostaten durchströmt wird. Die Wärme wird dabei zwischen dem Gehäuse und der Diffusionszelle durch Wärmeleitung über einen Großteil der Außenflächen der Diffusionszelle übertragen. Um Konvektion im Fensterbereich zu verhindern, wird dieser mit thermostatisiert und durch zusätzliche Glasscheiben (Wärmereflexionsfilter) von der Umgebung weitgehend isoliert. Das Thermostatisiergehäuse einschließlich der Diffusionszelle ist direkt auf einem optischen Tisch befestigt, auf dem sich die optischen Systeme zur holografischen Interferometrie befinden.

3.2.2 Konstruktive Ausführung der Thermostatisierung

In Abbildung 3.6 ist die konstruktive Ausführung des Thermostatisiergehäuses dargestellt, welches in der mechanischen Werkstatt des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik der Universität Rostock gefertigt wurde. Das Gehäuse besteht aus sechs mehrschaligen Messingplatten (1), die miteinander verschraubt um die Diffusionszelle (2) herum angeordnet sind. Für Temperaturen zwischen 10 und 80°C wird Wasser als Temperierflüssigkeit benutzt, welches nacheinander mäanderförmig die Messingplatten durchströmt. Zur Verminderung von Kalkablagerungen wurde die elektrische Leitfähigkeit von Leitungswasser mit Hilfe von entionisiertem Wasser auf ca. 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ verringert. Eine noch geringere Leitfähigkeit würde zur Korrosion der Metalle führen. Die Messingplatten sind einzeln mit Sikaflex[®]-291 (1-Komponenten-Polyurethan-Dichtstoff) gedichtet und mit jeweils zwei auf der Innenseite eingebrachten Winkelverschraubungen (3) für den Ein- und Austritt des Wassers versehen. Die Winkelverschraubungen sind mit Ringwellschläuchen aus Edelstahl verbunden (Typ RS 321, Fa. Witzenmann Sachsen, Zwickau). Des Weiteren befindet sich in jeder Platte eine Entlüftungsschraube.

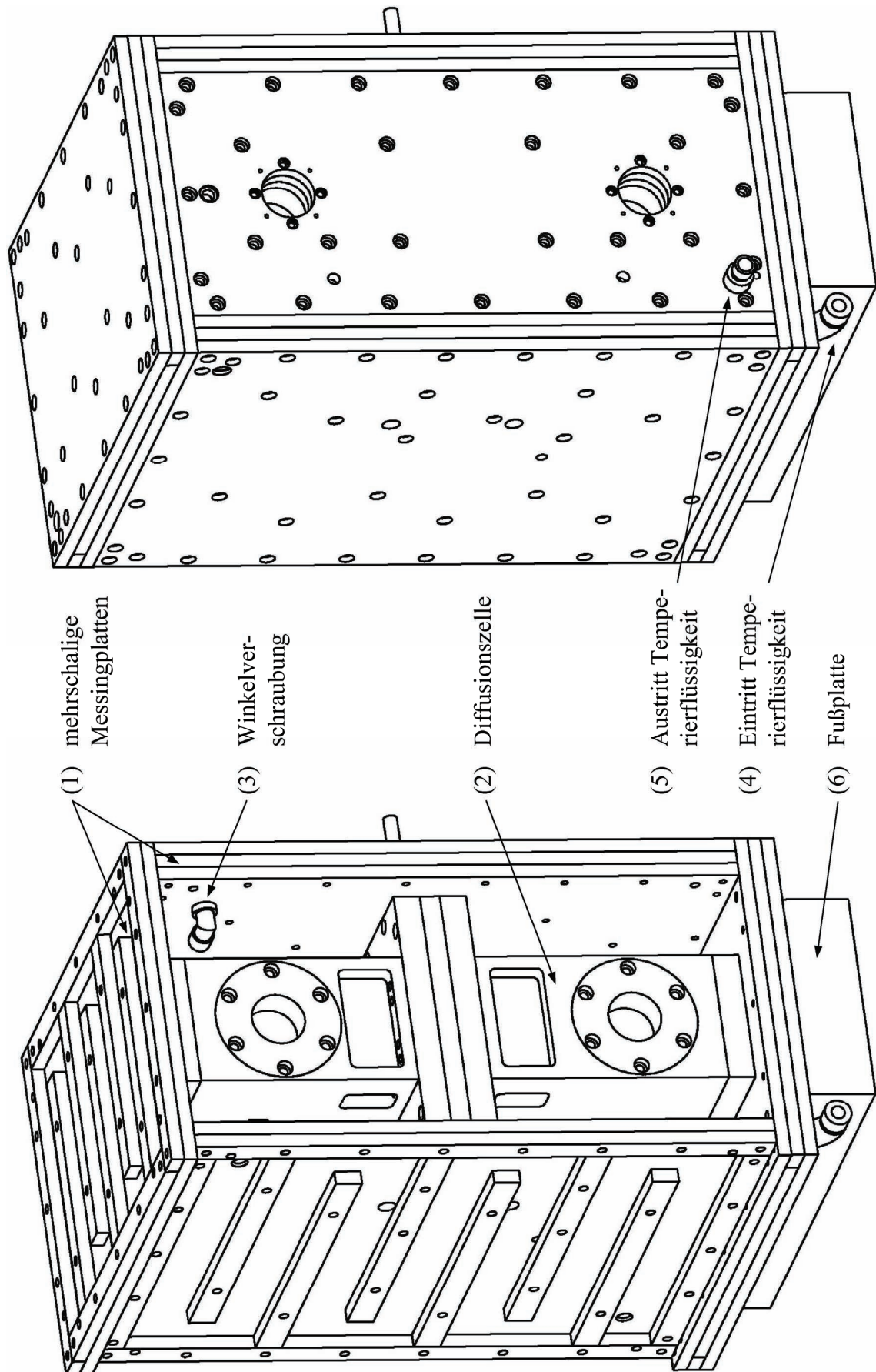


Abbildung 3.6: Aufbau des Thermostatisiergehäuses

Zur Temperierung des Wassers dient ein Kälte-Umwälzthermostat des Typs F12-MV der Fa. Julabo, Seelbach, welcher eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,01$ K erreicht. Die Temperierflüssigkeit strömt durch jeweils acht Meter lange PE-Schläuche zum Eintritt (4) des Thermostatisiergehäuses und vom Austritt (5) wieder zurück zum Kälte-Umwälzthermostaten. Die Schläuche haben einen Innendurchmesser von 12 mm und sind mit einer PE-Rohrisolierung versehen. Wegen der Schwingungsempfindlichkeit der holografischen Interferometer war darauf zu achten, dass der Kälte-Umwälzthermostat in ausreichendem Abstand zum optischen Tisch aufgestellt wird. Um die Wärmeleitung zwischen dem Thermostatisiergehäuse und dem optischen Tisch gering zu halten, steht die gesamte Konstruktion einschließlich der Diffusionszelle mit einem Gewicht von ca. 200 kg auf einer 50 mm starken Fußplatte (6) aus Hartgewebe (Material Hgw2082, Fa. Z+K Stanzteile, Stadtilm). Das Thermostatisiergehäuse ist zur Umgebung hin mit Matten isoliert, welche mit Mineralwolle gefüllt sind und an den Kanten mit Klettverschlüssen miteinander verbunden werden. Die 50 mm starken Isoliermatten wurden mit zahlreichen Ausschnitten für die Fenster und Rohrleitungen passend von der Fa. TECHNO-Gewebe, Elsdorf-Hatzte, angefertigt. Abbildung 3.7 zeigt die Anordnung der Diffusionszelle einschließlich Thermostatisiergehäuse und Isolierung beim Zusammenbau.

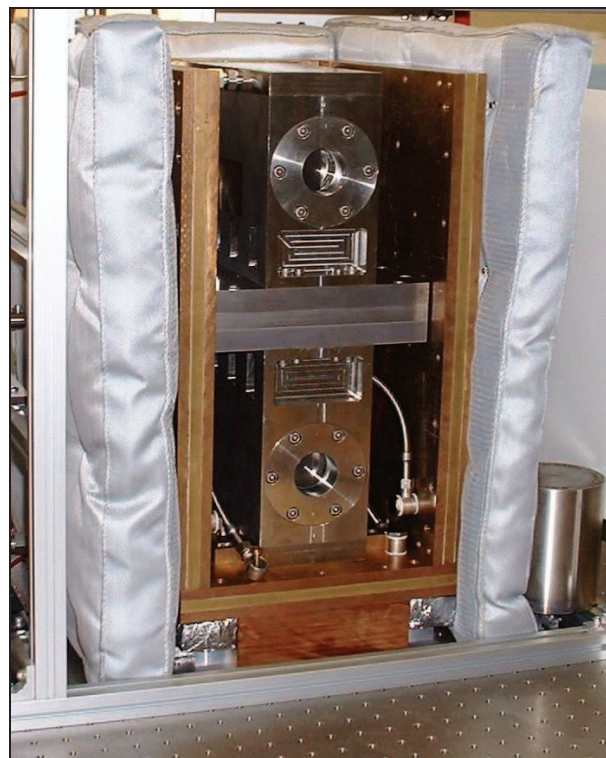


Abbildung 3.7: Anordnung der Diffusionszelle einschließlich Thermostatisiergehäuse und Isolierung (vor Abschluss des Zusammenbaus)

Wie Abbildung 3.8 zeigt, wurden für die Thermostatisierung der Fenster (1) der Diffusionszelle (2) Rohrstücke aus Hartgewebe (3) als Abgrenzung zu den Isoliermatten (4) am Thermostatisiergehäuse (5) befestigt. Die Rohrstücke dienen zur Aufnahme von sogenannten Wärmereflexionsfiltern (6). Mit diesen speziell beschichteten Glasscheiben (Typ CALFLEX CTM, Fa. LINOS, Göttingen), welche eine Dicke von 1,1 mm besitzen, erfolgt eine Wärme-Licht-Separation. Die Filter besitzen hierfür eine hohe Transmissi-

on im sichtbaren Bereich und eine hohe Reflexion im Wellenlängenbereich der Wärmestrahlung, vgl. Abbildung 3.9.

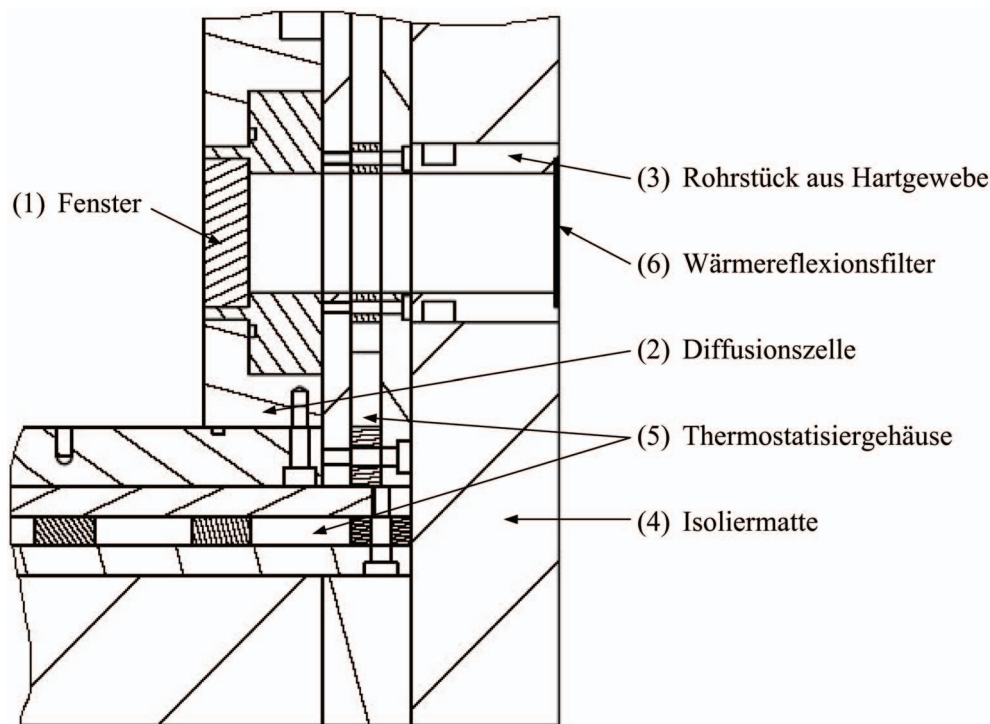


Abbildung 3.8: Anordnung der Wärmereflexionsfilter

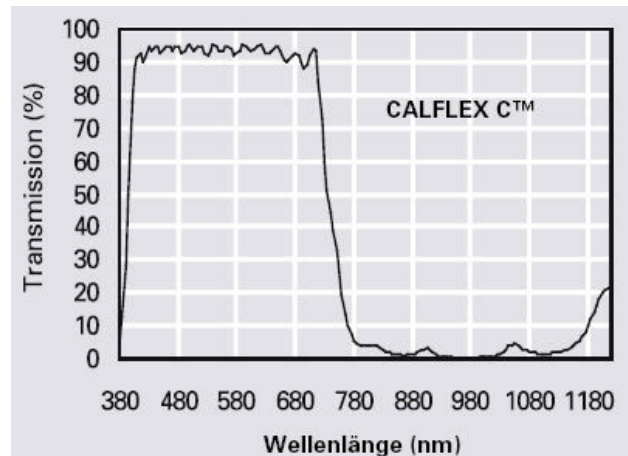


Abbildung 3.9: Transmissionsdiagramm der Wärmereflexionsfilter (Fa. LINOS)

3.3 Aufbau der Mess-, Regel- und Befüllsysteme

Die Mess-, Regel- und Befüllsysteme der Diffusionsapparatur sind in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Sie gliedern sich in das Befüllsystem der Diffusionszelle, das Befüllsystem der pneumatischen Dichtung, das Druckmess- und -regelsystem sowie das Temperaturmess- und -regelsystem und werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

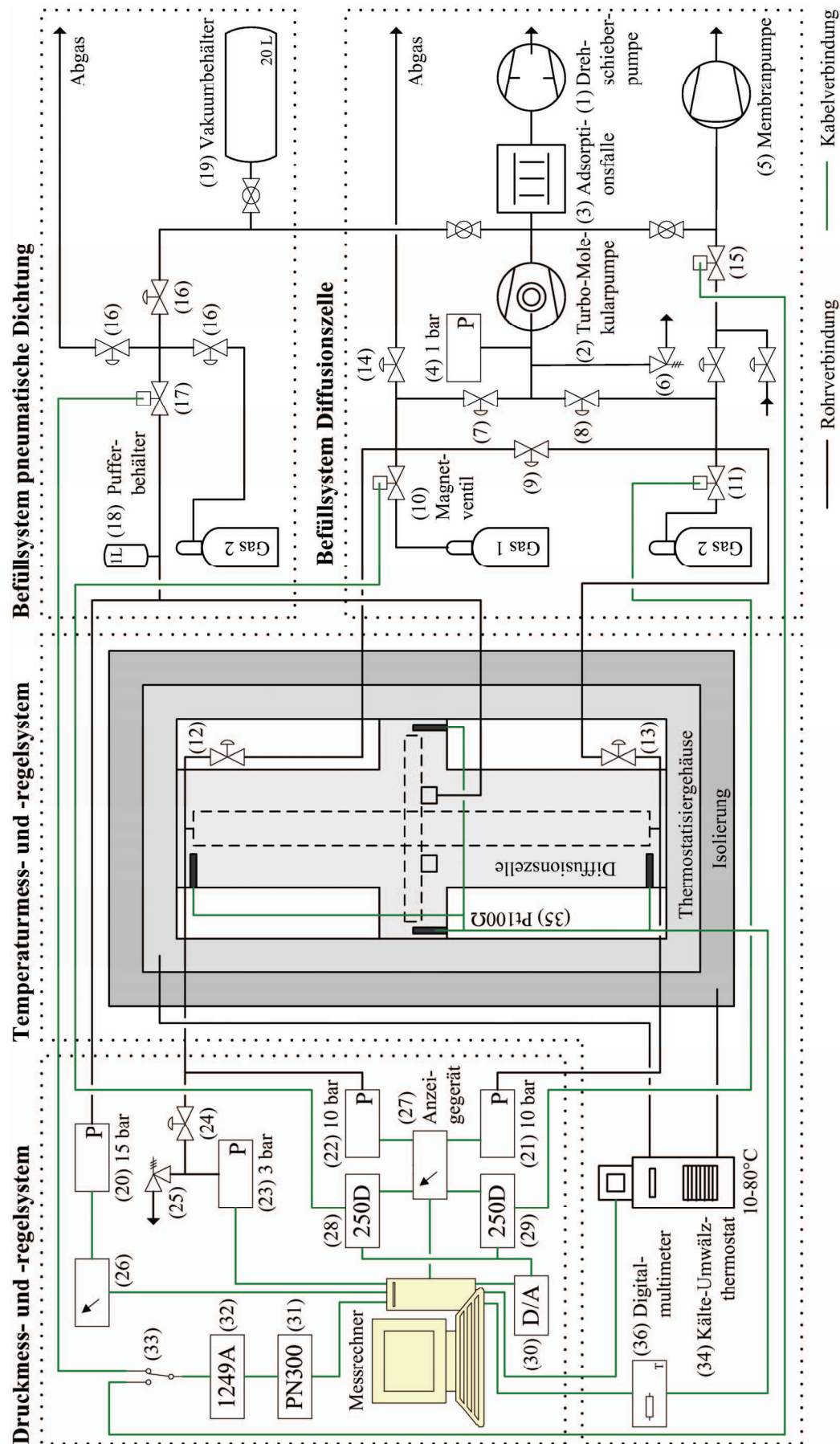


Abbildung 3.10: Anlagenschema der Mess-, Regel- und Befüllsysteme

3.3.1 Befüllsystem der Diffusionszelle

Für die Diffusionsmessungen wird die Diffusionszelle von Vakuum aus bis zum gewünschten Enddruck mit den zwei verschiedenen Gasen befüllt. Um zu große Druckunterschiede in den Halbzellen zu vermeiden, erfolgt das Befüllen beider Halbzellen gleichzeitig und wird über Magnetventile geregelt.

Zum Evakuieren der Diffusionszelle wird ein Turbo-Molekular-Pumpstand PT 50 der Fa. Leybold, Köln, eingesetzt. Dieser besteht aus einer Drehschieberpumpe (1) als Vorpumpe und der eigentlichen Turbo-Molekularpumpe (2). Dazwischen befindet sich eine Adsorptionsfalle (3), die mit Aluminiumoxidkügelchen beschickt ist. Hierdurch ist es möglich, in der Diffusionszelle ein nahezu ölfreies Vakuum zu erzeugen; zugleich werden durch die zusätzliche Wasserdampfadsorption geringere Enddrücke erreicht. Das Aluminiumoxid muss alle drei Monate ausgewechselt oder regeneriert werden. Letzteres erfolgt in einem Ofen innerhalb von zwei Stunden bei 250°C. Die Turbo-Molekularpumpe ist mit einem speziellen Ventil zum langsamen Belüften des gesamten Pumpstandes versehen. Der Vorvakuumbereich besitzt Kleinflanschverbindungen DN16 und ist mit O-Ringen aus CR (Chloropren-Kautschuk) gedichtet. Am Hochvakuumanschluss der Turbo-Molekularpumpe sind mittels T-Stück ein kombiniertes Pirani-Heißkathoden-Vakuummeter (4) vom Typ ITR 90, womit der erreichte Absolutdruck gemessen wird, sowie ein DN40 Edelstahl-Well Schlauch mit Reduzierung auf eine Swagelok® VCR®-Verbindung angeschlossen. Der Hochvakuumbereich ist mit CF-Flanschverbindungen DN40 ausgestattet und mit Metalledichtungen aus OFHC-Kupfer (sauerstofffreies hochleitendes Kupfer) gedichtet. Problematisch für den Turbo-Molekular-Pumpstand ist das Abpumpen von leichtentzündlichen Gasen, denn durch das Heißkathoden-Ionisations-Messsystem des Vakuummeters und die rotierenden Metallteile der Drehschieberpumpe kann es zu einer Entzündung kommen. Des Weiteren ist der Pumpstand nicht resistent gegen korrosive Gase. Insbesondere die Kupferdichtungen, die Lager der Turbo-Molekularpumpe und die Drehschieberpumpe können beschädigt werden. Um die beschriebenen Risiken zu minimieren, steht eine chemiefeste Membranpumpe (5) als weitere Vorpumpe zur Verfügung (Modell DIVAC 0.6L, Fa. Leybold, Köln), womit derartige Gase zunächst bis zu einem Druck von ca. 10 mbar abgepumpt werden können. Mit dem Turbo-Molekular-Pumpstand wird bei angeschlossener Apparatur ein kleinster Enddruck von $8 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht.

Da der Turbo-Molekular-Pumpstand über den Edelstahl-Well Schlauch Schwingungen auf den optischen Tisch überträgt, welche die Interferenzbilder stören, wurde der Well Schlauch in einem Sandbett auf dem Fußboden fixiert. Durch diese Schwingungskopplung können die Vakuumpumpen auch während der Messungen eingeschaltet bleiben.

Für den Ventilaufbau des Befüllsystems werden metallgedichtete ¼" Swagelok® VCR®-Verbindungen eingesetzt. Dabei werden durch die Verwendung von Edelstahl-Dichtscheiben extrem geringe Leckraten, eine zuverlässige Wiedermontage und ein geringer Platzbedarf, d. h. kurze Rohrleitungswege, ermöglicht. Das Sicherheitsventil (6) der Serie CH, Fa. Swagelok, USA, ist erforderlich, um das Vakuummeter (4) vor einer Beschädigung durch eventuellen Überdruck zu schützen. Durch zwei federlose Membranventile (7, 8) der Serie DP, Fa. Swagelok, werden die Füllkreise der oberen

und unteren Halbzelle vom Vakuum-Pumpstand getrennt. Die Gase 1 und 2 werden von den Druckminderern der Gasflaschen durch flexible Ringwellschläuche aus Edelstahl (Typ RS 331, Fa. Witzenmann Sachsen, Zwickau) zum Ventilsystem auf dem optischen Tisch geleitet. Bei geschlossenem Verbindungsventil (9) wird das Befüllen der Halbzellen mit den Gasen über die Magnetventile (10, 11) vom Typ 248A, Fa. MKS Instruments, München, geregelt. Vor dem Öffnen des Schiebers wird ein Druckausgleich zwischen beiden Halbzellen durchgeführt, indem das Ventil (9) geöffnet wird. Anschließend werden die sich innerhalb des Thermostatisiergehäuses befindenden Membranventile (12, 13) geschlossen, um eine Diffusion über das Verbindungsrohr zu verhindern. Die Rohrleitungen sind über O-Ring-gedichtete Einschraubverschraubungen mit der Diffusionszelle verbunden. Der gesamte Rohrleitungsaufbau wurde mit einem Helium-Leckdetektor auf Dichtigkeit geprüft.

Das Öffnen des Schiebers der Diffusionszelle wird vom Messrechner aus gesteuert. Hierfür ist der Schrittmotor (Modell MH1, Fa. Iselautomation, Eichenzell) mit seinem Controller vom Typ IT 116 über eine RS232-Schnittstelle angeschlossen.

Nach dem Diffusionsexperiment wird die gegebenenfalls unter Überdruck stehende Gasmischung über das Membranventil (14) in die Umgebung abgelassen. Bei den Brechungsindexmessungen, vgl. Abschnitt 4.2, ist es erforderlich, den Druck in der Diffusionszelle langsam und kontinuierlich abzusenken. Hierfür wird das Magnetventil (15) benutzt, welches mit der Membranpumpe (5) oder der Drehschieberpumpe (1) verbunden werden kann.

3.3.2 Befüllsystem der pneumatischen Dichtung

Während des Befüllens der Diffusionszelle treten aufgrund von Regelabweichungen Druckunterschiede von maximal ± 50 mbar zwischen beiden Halbzellen auf, vgl. Abschnitt 3.3.3. Ein Überströmen von Gas über den Schieber wird durch die bereits erwähnte pneumatische Dichtung verhindert. Zur Erzeugung der Dichtwirkung wird die Dichtung aufgeblasen, sodass der Druck im Inneren der Dichtung wesentlich größer als der Druck in den Halbzellen ist.

Zum Befüllen der pneumatischen Dichtung ist ein separater Füllkreis erforderlich. Hierfür wurden Membranventile (16) der Serie VERIFLO[®] 917, Fa. Parker Hannifin, USA, mit preisgünstigeren Swagelok[®] Klemmringverschraubungen verwendet. Die Dichtung wird aus einer separaten Gasflasche, jedoch mit demselben Gas 2 wie das für die untere Halbzelle, befüllt. Zu große Druckunterschiede zwischen der pneumatischen Dichtung und den Halbzellen können zur Beschädigung des Elastomers führen. Deshalb muss die Dichtung parallel zur Diffusionszelle mit befüllt werden, was durch das Magnetventil (17) geregelt wird. In den Füllkreis ist ein Pufferbehälter (18) integriert, um den Druck feiner regeln zu können, da das zu befüllende Volumen der Dichtung sehr klein ist.

Bevor der Schieber in die offene Position bewegt werden kann, muss der Druck in der Dichtung wieder unter den Druck in der Diffusionszelle abgesenkt werden. Hierfür wird die Dichtung mit einem zuvor evakuierten Behälter (19) verbunden. Dies beschleunigt den Ablassvorgang; gleichzeitig können auch Dichtungsdrücke unter 1 bar eingestellt werden, was für Diffusionsmessungen bei 1 bar Zellendruck erforderlich ist. Eine Ver-

bindung mit dem Vakuum-Pumpstand ist bei eingeschalteter Turbo-Molekularpumpe nicht möglich.

3.3.3 Druckmess- und -regelsystem

Der Druckbereich für die Diffusions- und Brechungsindexmessungen reicht von Vakuum bis maximal 10 bar. Beschränkende Bauteile sind die elastomere pneumatische Dichtung, die verwendeten Membran- und Magnetventile sowie die Druckaufnehmer mit ihren spezifischen Messbereichen.

Zur Messung des Absolutdruckes während des Befüllens stehen für die pneumatische Dichtung und die untere Halbzelle je ein Absolutdruckaufnehmer vom Typ Baratron[®] 120 der Fa. MKS Instruments, München, zur Verfügung. Die Druckaufnehmer (20, 21) mit einem Messbereich von 0 bis 15 bzw. 0 bis 10 bar haben eine Genauigkeit von $\pm 0,12\%$ vom Messwert. Für die Druckmessung in der oberen Halbzelle wird ein Präzisions-Absolutdruckaufnehmer (22) der Serie 6100, Fa. Mensor, USA, mit einem Messbereich bis 10 bar eingesetzt. Dieser wurde in den Bereichen 0 bis 5 bar und 0 bis 10 bar mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\%$ vom Messbereichs-Endwert kalibriert. Um die Genauigkeit der Druckmessung während der Diffusionsmessungen noch weiter zu erhöhen, wird ein weiterer Druckaufnehmer der Serie 6100 mit den Messbereichs-Endwerten 1,5 bar und 3 bar genutzt (23). Bei Befüllungen mit einem Druck > 3 bar muss dieser Druckaufnehmer mit Hilfe des Membranventils (24) der Serie DP der Fa. Swagelok, USA, abgesperrt werden. Würde dies versehentlich vergessen werden, öffnet sich das Sicherheitsventil (25) der Serie RL3, Fa. Swagelok. Bei der Analyse der Unsicherheiten der durchgeführten Messungen wird eine Genauigkeit von $\pm 0,01\%$ vom Messwert des Druckes angenommen, vgl. Tabelle 4.4.

Der Druckaufnehmer Baratron[®] 120 (20) ist an ein Betriebs- und Anzeigegerät (26) vom Typ PR4000P der Fa. MKS Instruments angeschlossen. Ein Zweikanalgerät (27) vom Typ PR4000F dient zur Anzeige der Messwerte der Druckaufnehmer (21) und (22). Zur Messwertspeicherung sind die Geräte über RS232-Schnittstellen mit dem Messrechner verbunden.

Beim Befüllen der Diffusionszelle werden die Istwerte der Drücke beider Halbzellen vom Betriebsgerät (27) an je ein PID-Regelgerät (28, 29) des Typs 250D der Fa. MKS Instruments weitergeleitet. Vom Programm "Befüllung", vgl. Anhang C.2, werden die Sollwerte des Fülldruckes in Form einer Spannungsrampe $U(t)$ von 0 bis 5 V vorgegeben. Hierbei entsprechen 5 V dem Maximaldruck von 10 bar. Die untere Kurve in Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft die Sollwertvorgabe für das Befüllen der Diffusionszelle bis zu einem Enddruck von 5 bar, entsprechend dem Sollwert von 2,5 V, in einer Zeit t von 300 s. Die Spannung wird über eine Analogausgangskarte (30) vom Typ PCI-6711, Fa. National Instruments, USA, an die PID-Regelgeräte (28, 29) ausgegeben. In Abhängigkeit vom Unterschied zwischen dem Soll- und Istwert der Drücke in den beiden Halbzellen werden die proportional arbeitenden Magnetventile (10, 11) geöffnet und die Gase möglichst gleichmäßig eingefüllt. Hierbei treten jedoch Regelabweichungen auf, welche Druckunterschiede von bis zu ± 50 mbar zwischen beiden Halbzellen verursachen.

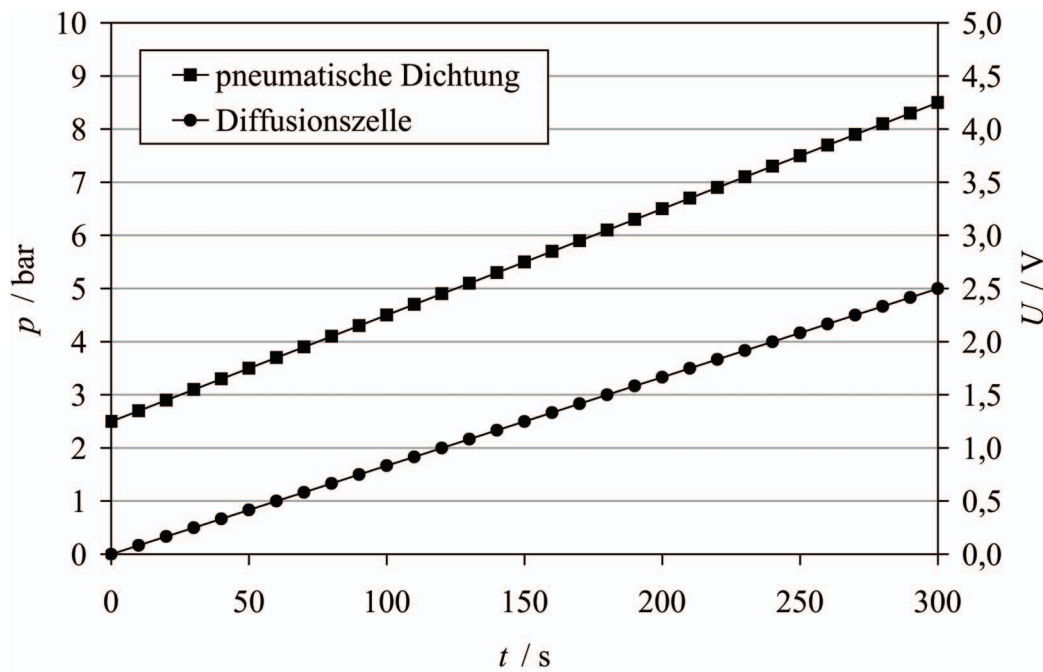


Abbildung 3.11: Sollwertvorgabe für das Befüllen der Diffusionszelle und der pneumatischen Dichtung für Diffusionsmessungen bei 5 bar

Die pneumatische Dichtung wird zur gleichen Zeit wie die Diffusionszelle mit Hilfe eines separaten Regelkreises befüllt. Die zur Erzeugung der Dichtwirkung benötigten Drücke wurden experimentell bestimmt und sind in Tabelle 3.1 angegeben. Das geregelte Befüllen beginnt bei einem Startdruck von 2,5 bar, vgl. obere Kurve in Abbildung 3.11. Als Kriterium für die Dichtigkeit wurde bei einem Druckunterschied von 100 mbar zwischen beiden Halbzellen eine maximale Druckänderung von 0,02 mbar pro Minute in diesen zugelassen.

Tabelle 3.1: Fülldrücke der pneumatischen Dichtung

Druck Diffusionszelle / bar	Druck Dichtung / bar	Druckdifferenz / bar
0,0	2,5	2,5
0,5	3,0	2,5
1,0	3,5	2,5
2,0	5,0	3,0
3,0	6,0	3,0
5,0	8,5	3,5
7,5	11,5	4,0
10,0	13,5	3,5

Anstelle eines externen PID-Regelgerätes wird zum Befüllen der Dichtung ein Softwareregler im Messrechner verwendet, der unter Nutzung des LabWindows™/CVI PID Control Toolkit (Software der Fa. National Instruments, USA) programmiert wurde. Dieser errechnet aus der Sollwertvorgabe und dem Istwert vom Betriebsgerät (26) eine

Ventilstellung zwischen 0 (geschlossen) und 100 % (ganz geöffnet). Am Messrechner ist über eine GPIB-Schnittstelle eine programmierbare Spannungsquelle (31) vom Typ PN300, Fa. Grundig, Fürth, angeschlossen, welche aus diesem Wert eine analoge Spannung zwischen 0 und 10 V erzeugt. Die Spannung dient als Eingangssignal für den Ventiltreiber (32) vom Typ 1249A der Fa. MKS Instruments, an welchen über den Umschalter (33) das Magnetventil (17) angeschlossen ist. Für die Brechungsindexmessungen wird auf das Magnetventil (15) umgeschaltet.

Entsprechend dem Messprinzip der holografischen Interferometrie führen Brechungsindexänderungen zur Entstehung der Interferenzstreifen. Änderungen des Brechungsindex können allerdings nicht nur innerhalb der Diffusionszelle, sondern auch in der Umgebungsluft auftreten. Der Brechungsindex der Luft ist abhängig von der Dichte, d. h. vom Luftdruck und der Lufttemperatur. Aus diesem Grund wird der Luftdruck während der Diffusions- und Brechungsindexmessungen im Gehäuse des optischen Tisches mittels eines Präzisions-Barometers des Typs PTB210, Fa. Vaisala, Finnland, gemessen. Das Barometer hat eine Auflösung von 0,01 mbar sowie eine Genauigkeit von $\pm 0,20$ mbar und ist über eine RS232-Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden.

3.3.4 Temperaturmess- und -regelsystem

Als minimale Messtemperatur werden 10°C nicht unterschritten, da es ansonsten zur Kondenswasserbildung kommt. Die maximale Temperatur ist aufgrund der verwendeten PE-Schläuche, Dicht- und Klebstoffe auf 80°C begrenzt. Die Temperatur wird über den Kälte-Umwälzthermostaten (34) eingestellt, welcher über eine RS232-Schnittstelle vom Messrechner aus bedient wird.

Die Temperatur der Diffusionszelle wird mit vier Pt100 Ω -Widerstandsthermometern (35) von der Fa. Electrotherm, Geraberg, gemessen. Die Temperaturfühler in Form von Schrauben M6x30 sind direkt in die Wand der Diffusionszelle eingeschraubt, wobei zusätzliche Wärmeleitpaste in den Gewinden für eine optimale Wärmeübertragung sorgt. Die Widerstandsthermometer in 4-Leiterschaltung sind von der Fa. Electrotherm über den gesamten Temperaturbereich mit einer Messunsicherheit kleiner als ± 18 mK kalibriert worden. Für die Widerstandsmessung wird ein Digitalmultimeter mit Messstellenumschalter (36) vom Typ DMM 4001, Fa. PREMA Semiconductor, Mainz, benutzt. Dieses wurde mit einer Messunsicherheit kleiner als $\pm 2,5$ m Ω neu kalibriert, was für die Temperatur zu einer weiteren Unsicherheit von ± 7 mK führt. Das Digitalmultimeter ist über eine GPIB-Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden.

Um den Einfluss von Thermodiffusion zu minimieren, müssen die Temperaturgradienten innerhalb der Diffusionszelle möglichst klein sein. Bei einer Temperatur von 20°C weisen die Messwerte der vier Thermometer eine Streuung von ca. ± 10 mK auf. Es wird daher eine Gesamtunsicherheit von ± 35 mK für die Temperaturmessung angenommen, vgl. Tabelle 4.4. Bei der Auswertung der Diffusions- und Brechungsindexmessungen wird stets der Mittelwert der vier Temperaturwerte gebildet.

Wie in Abschnitt 3.3.3 erläutert, ist es erforderlich, neben dem Luftdruck auch die Lufttemperatur im Gehäuse des optischen Tisches zu messen. Hierfür werden zwei weitere kalibrierte Pt100 Ω -Widerstandsthermometer verwendet.

3.3.5 Gesamtanlage

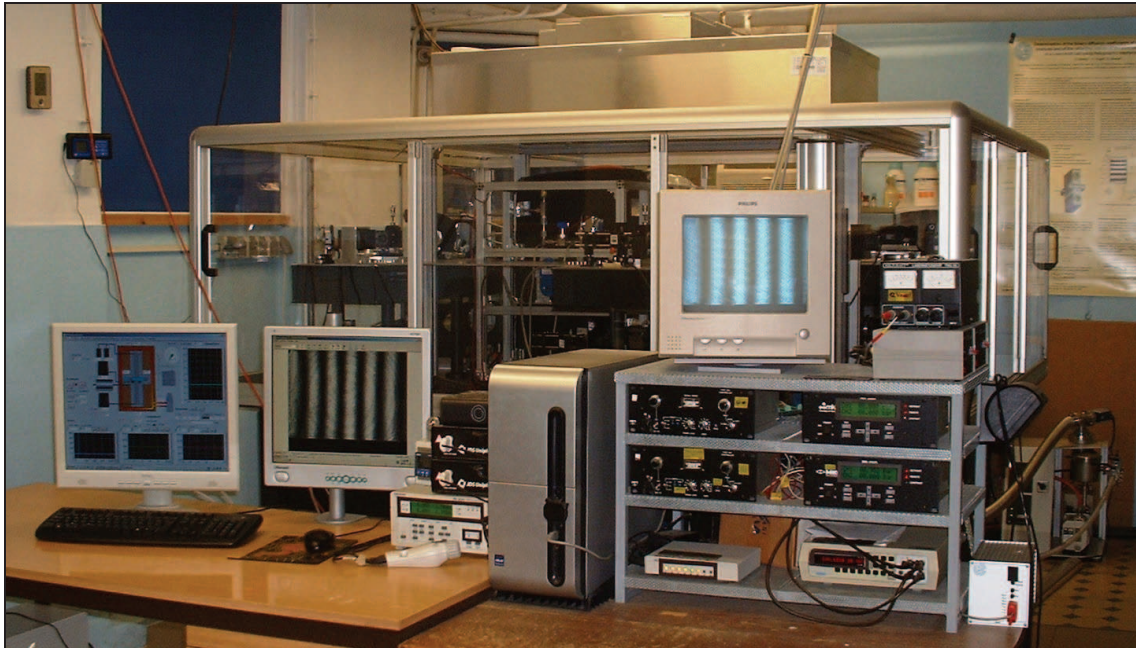


Abbildung 3.12: Aufbau der Gesamtanlage zur Diffusionsmessung

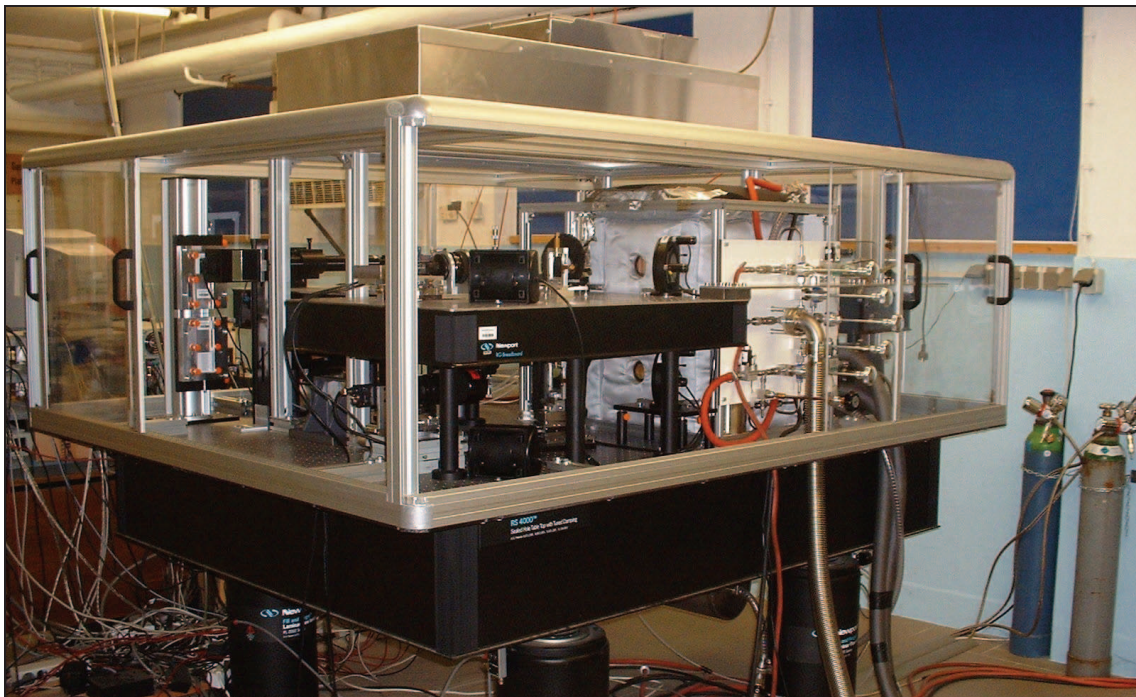


Abbildung 3.13: Optischer Tisch mit Diffusionszelle und optischen Systemen zur holografischen Interferometrie

Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 verdeutlichen den Aufbau der Gesamtanlage zur Diffusionsmessung. Im Vordergrund von Abbildung 3.12 stehen die Messgeräte, der PC-Monitor mit dem Startbildschirm des Messprogramms, vgl. Anhang C.1, und zwei weitere Bildschirme mit den Livebildern der CCD-Kameras der optischen Systeme, welche im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Im Hintergrund ist die eigentliche

Diffusionsapparatur angeordnet, welche in Abbildung 3.13 genauer dargestellt ist. Auf dem optischen Tisch befinden sich die beiden optischen Systeme zur holografischen Interferometrie, die thermostatisierte Diffusionszelle mit den Absolutdrucksensoren sowie die Ventilaufbauten der Befüllsysteme der Diffusionszelle und der pneumatischen Dichtung. Des Weiteren sind im rechten unteren Bildbereich die Zuleitungen vom Vakuum-Pumpstand und vom Kälte-Umwälzthermostaten zu erkennen.

3.4 Aufbau der optischen Systeme zur holografischen Interferometrie

Um die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten über den gesamten Molenbruchbereich untersuchen zu können, werden die Brechungsindexänderungen simultan in beiden Halbzellen mit jeweils einem optischen System zur holografischen Interferometrie bestimmt. Das untere optische System ist direkt auf dem optischen Tisch montiert, vgl. Abbildung 3.13. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Großteil der vorhandenen optischen Bauelemente, welche von Baranski [1] verwendet wurden, aufgrund der schlechten mechanischen Stabilität und Justierbarkeit ersetzt. Zusätzlich wurde ein zweites optisches System für die obere Halbzelle neu aufgebaut. Die obere Montageebene wird von schwingungsgedämpften Montageplatten gebildet, welche auf Säulen befestigt sind. Die optischen Systeme bestehen aufgrund der besonderen Anforderungen der holografischen Interferometrie aus einzelnen Komponenten verschiedener Hersteller.

3.4.1 Optischer Tisch und dessen Einhausung

Der schwingungsgedämpfte Tisch der Serie M-RS4000 von der Fa. Newport, Darmstadt, ist speziell für interferometrische Forschungsaufgaben konzipiert, die ein Höchstmaß an Schwingungsdämpfung erfordern. Die Tischplatte, aufgebaut aus einem Wabenkern, Zwischenstreben und abgestimmten Dämpfern, hat eine Arbeitsfläche von 1,5x1,8 m und eine Dicke von 305 mm. Die Deckplatte, in welcher sich M6-Gewindebohrungen im 25 mm-Raster befinden, besteht aus ferromagnetischem Edelstahl mit interner Dämpfungsschicht. Die Tischplatte steht auf vier pneumatischen Isolatoren mit automatischer Niveauregulierung vom Typ I-2000 der Fa. Newport, die je nach Gewicht der Aufbauten mit Druckluft bis max. 6 bar befüllt werden. Die Luft in den Isolatoren wird bei einer Laständerung auf der Tischoberfläche mehr oder weniger komprimiert, wodurch deren waagrechte Justierung beeinflusst werden würde. Um die Tischposition beizubehalten, wird der Druck von der automatischen Niveauregulierung mittels Regelventilen an den Isolatoren automatisch nachgestellt.

Die optische Achse des oberen Systems zur holografischen Interferometrie befindet sich 435 mm über der Tischplatte und entspricht der Mitte der oberen Fenster. Die optischen Bauelemente dieses Systems sind auf drei Montageplatten der Serie M-RG der Fa. Newport aufgebaut, die 112 mm dick sind und wie der optische Tisch einen Wabenkern mit interner Dämpfung sowie Deckplatten mit einem 25 mm-Gewinderaster besitzen.

Gehalten werden die Montageplatten von je fünf oder sechs massiven Stahlsäulen mit 40 mm Durchmesser und 254 mm Höhe. Die Justierung des optischen Tisches einschließlich der Montageplatten ist in Anhang B.1.2 beschrieben.

Das obere optische System ist etwas schwingungsanfälliger als das untere System, welches direkt auf dem optischen Tisch montiert ist. Allgemein wird für die Interferometrie eine Stabilität kleiner als $\lambda/10$ vorausgesetzt, was 0,1 Interferenzstreifen entspricht, vgl. Abschnitt 4.5.1. Dies bedeutet bei einer Wellenlänge λ des Lasers von 632,8 nm eine Stabilität von rund 63 nm. Bei ersten Tests der Diffusionsmessungen wurden jedoch zusätzliche Längenänderungen von etwa 2000 nm, d. h. Verschiebungen um mehr als drei Interferenzstreifen, beobachtet, welche durch Relativbewegungen zwischen den drei Montageplatten verursacht wurden. Diese Verschiebungen konnten durch die nachträgliche Verbindung der Montageplatten mit 4,8 mm dicken Deckplatten beseitigt werden. Um den Einfluss von unterschiedlicher thermischer Ausdehnung zu minimieren, bestehen die Deckplatten aus dem gleichen Material wie die Montageplatten (ferromagnetischer Edelstahl 1.4006 mit interner Dämpfungsschicht).

Eine Einhausung der Aufbauten auf dem optischen Tisch ist unverzichtbar, um die empfindlichen optischen Bauelemente vor Staub zu schützen und um Luftströmungen, die Temperaturgradienten verursachen können, zu verhindern. Daher wurde ein Tischgehäuse aus Aluminiumprofilen und transparenten Schiebetüren unter Verwendung von Bauteilen der Fa. Maschinenbau Kitz, Troisdorf, aufgebaut, welches mit dem optischen Tisch verschraubt ist. An der Oberseite des Gehäuses in der Mitte des Tisches, vgl. Abbildung 3.13, ist eine Lüfter-Filter-Einheit der Serie MAC10 der Fa. Brach+Moll Kälte- und Klimatechnik, Schwarzenbruck, eingebaut. Dieses Reinraummodul ist mit einem Vorfilter und einem HEPA Filter H13 sowie einem Gebläse mit Drehzahlregelung ausgestattet. Das Gerät dient in längeren Messpausen dazu, einen leichten Überdruck innerhalb des Tischgehäuses zu erzeugen, um so das Eindringen von Staub zu unterbinden.

Im Messbetrieb stellt sich in dem geschlossenen Gehäuse nach längerer Zeit eine stabile Temperaturverteilung ein. Dabei wirken die Laser, die Druckaufnehmer und eine oberhalb von Raumtemperatur thermostatisierte Diffusionszelle als Wärmequellen, sodass die Temperatur etwas über Raumtemperatur liegt. Während der Messungen darf das Gehäuse nicht geöffnet werden, da es ansonsten zu ungleichmäßigen Änderungen des Brechungsindex der Luft sowie zu thermischen Änderungen im optischen Aufbau kommt, wodurch sich zusätzliche Interferenzstreifenverschiebungen überlagern. Zum Befüllen der Diffusionszelle und der pneumatischen Dichtung ist es jedoch erforderlich, die Membranventile der Füllkreise, welche sich innerhalb des Tischgehäuses nahe an der Diffusionszelle befinden, vgl. Abbildung 3.13, manuell zu betätigen. Um das eingestellte Temperaturgleichgewicht nicht durch Öffnen des Gehäuses zu stören, wurden die Ventilspindeln durch die Wände der Tischeinhausung hindurch nach außen verlängert.

3.4.2 Klimatisierung des Laborraumes

Zeitliche Schwankungen der Raumtemperatur im Labor wirken sich direkt auf die Temperaturstabilität innerhalb der Tischeinhausung aus. Dabei entsteht eine Hintergrundstreifenverschiebung, welche unter den vorhandenen Bedingungen nicht gänzlich vermieden werden kann und im Rahmen der Analyse der Messunsicherheiten berücksichtigt werden muss.

Der zur Verfügung stehende Laborraum befindet sich wegen der günstigeren Schwingungseigenschaften im Kellergeschoss des Gebäudes. Aufgrund von nichtisolierten Wänden, Fenstern und Türen eignet sich der Raum jedoch weniger zur Klimatisierung auf eine möglichst konstante Temperatur. Da die fünf Fenster bei der Handhabung der unbelichteten Hologrammplatten sowieso verdunkelt werden müssen, wurden diese mit 100 mm starken Styrodur[®]-Platten zusätzlich isoliert. Der Laborraum wird mittels eines Klimasplitgerätes mit Kühlfunktion vom Modell Sanyo SAP-PFR122E klimatisiert. Für einen entsprechenden Betrieb des Gerätes reicht die Wärmeproduktion der Messgeräte und PCs im Winter nicht aus, sodass mit einem Heizlüfter zusätzlich Wärme erzeugt werden muss. Die Schaltpunkte des Klimasplitgerätes bewirken aufgrund der lediglich verfügbaren Ein/Aus-Regelung eine Schwingung der Temperatur um ca. $\pm 0,3$ K. Diese Temperaturschwingung wird gedämpft und mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung auf die Temperatur im Gehäuse des optischen Tisches übertragen. In der Mitte des Tisches wird unter diesen Bedingungen eine Schwingung der Temperatur von lediglich $\pm 0,01 \dots 0,02$ K gemessen, vgl. Abbildung 4.4, in den Randbereichen des Tisches allerdings eine größere. Des Weiteren wird die mittlere Temperatur im Laborraum vom Klimasplitgerät nicht ganz konstant gehalten, vgl. Abbildung C.7. Durch Personen im Raum, den Tagesgang der Außentemperatur sowie durch zahlreiche im Raum befindliche Fernwärme-Heizungsrohre werden Temperaturänderungen verursacht. Eine Abschätzung der daraus resultierenden Messunsicherheiten enthält Abschnitt 5.4.

3.4.3 Optische Systeme zur holografischen Interferometrie

Abbildung 3.14 zeigt den Aufbau des unteren optischen Systems zur holografischen Interferometrie, welches aus dem eigentlichen holografischen Interferometer (1-12) sowie dem Bildaufnahmesystem (13-17) besteht. Die einzelnen Komponenten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben, wobei der Aufbau des oberen optischen Systems nahezu identisch ist. Die Justierung der Diffusionszelle auf dem optischen Tisch ist im Anhang B.1.1 erläutert, die der optischen Systeme in den Anhängen B.1.3 und B.1.4.

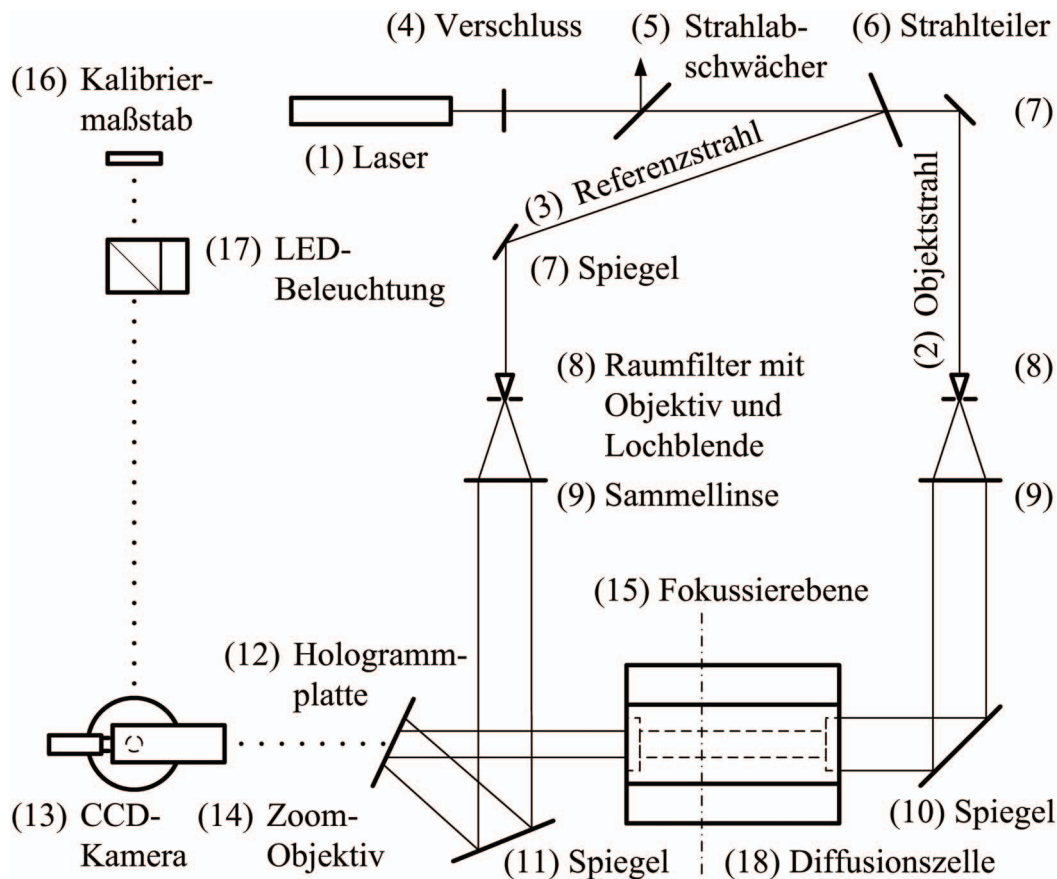
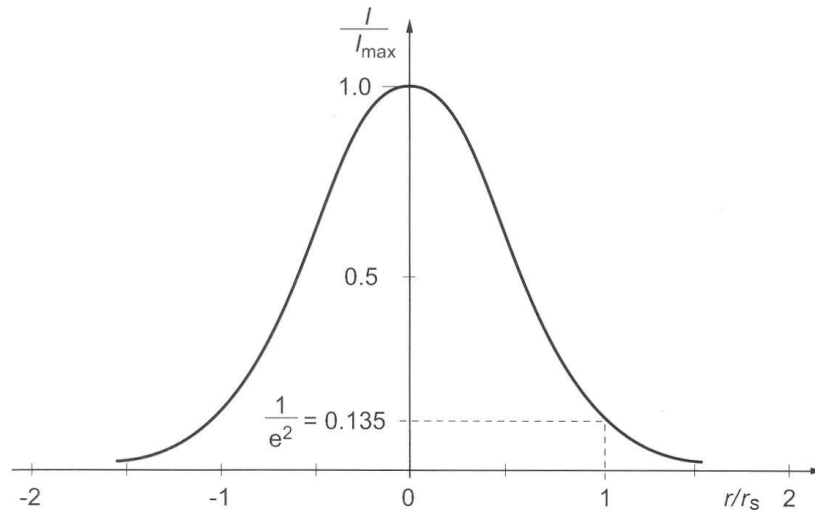


Abbildung 3.14: Aufbau des unteren optischen Systems zur holografischen Interferometrie

3.4.3.1 Aufbau des holografischen Interferometers

Von einem Helium-Neon-Laser (1) des Typs 1137P, Fa. JDS Uniphase, USA, wird rotes Licht mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Leistung von 7 mW erzeugt. Der zylindrische Laserkopf ist über einen Adapter an einem senkrecht montierten Lineartisch (Modell M-423, Fa. Newport, Darmstadt) befestigt, womit die Höhe von 165 mm für die optische Achse des unteren Systems justiert werden kann. Der Laserstrahl ist linear polarisiert, was bedeutet, dass der Vektor der elektrischen Feldstärke senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in einer festen Ebene schwingt, der sogenannten Polarisationssebene. Der Längenunterschied zwischen Objektstrahl (2) und Referenzstrahl (3) darf nicht größer als die Kohärenzlänge des Lasers sein, welche lediglich ca. 200 mm beträgt, da sich sonst durch den Laufzeitunterschied der Strahlen der Kontrast in den Interferenzstreifenbildern verschlechtert. Die Laserstrahlen müssen eine zeitlich feste Phasenbeziehung zueinander haben (zeitliche Kohärenz). Eine weitere Bedingung für die Interferenz ist die räumliche Kohärenz, welche die Korrelation von verschiedenen Punkten einer Welle zum selben Zeitpunkt beschreibt. Die räumliche Kohärenz wird durch die Oszillation des Lasers in der transversalen elektromagnetischen Grundmode TEM_{00} erfüllt, wobei die Strahlintensität einer gaußförmigen Verteilung entspricht, wie in Abbildung 3.15 dargestellt ist. Darin sind I die Intensität, r_s der Strahlradius und r die radiale Koordinate.

Abbildung 3.15: Gaußförmiges Strahlprofil eines Lasers in der Grundmode TEM₀₀ [77]

Das erste Bauteil im Strahlengang des Lasers ist ein elektronischer Verschluss (4) vom Modell 845HP-02 der Fa. Newport, welcher bei der Speicherung des Interferenzstreifengitters zum Einstellen der Belichtungszeit für die Hologrammplatte dient. Mit Hilfe einer digitalen Steuerelektronik können verschiedene Öffnungszeiten des Verschlusses eingestellt werden. Als Auslöser wird eine Kabelfernbedienung benutzt.

Der Laserstrahl trifft dann auf einen linear variablen Strahlteiler des Modells 063472, Fa. LINOS, Göttingen, der als Strahlabschwächer (5) genutzt wird, um die Gesamtintensität des Laserstrahles den Erfordernissen anzupassen. Er besteht aus einer im Strahlengang verstellbaren Glasplatte, deren optische Dichte über die Länge variiert.

Der Laserstrahl wird durch einen variablen Strahlteiler (6) in den Objektstrahl (2) und den Referenzstrahl (3) geteilt. Im unteren holografischen Interferometer wird ein älterer zirkular variabler Strahlteiler mit 360° Einteilung genutzt (Dauerleihgabe der Universität der Bundeswehr, Hamburg). Für das obere Interferometer wird ein variabler Strahlteiler des Modells M-930-63 der Fa. Newport verwendet. Dieser hochwertige, verlustfreie Strahlteiler besteht aus einer drehbaren $\lambda/2$ -Platte zur Verstellung der Polarisatonebene des Laserstrahls und einem Strahlteilerwürfel, dessen Teilungsverhältnis von der Polarisatonebene abhängt.

Objekt- und Referenzstrahl treffen jeweils auf einen Umlenkspiegel (7) mit dem Durchmesser von 25,4 mm (Modell 10D20, Fa. Newport). Die Spiegel sind in kardanischen Spiegelhaltern der Serie Ultima der Fa. Newport montiert und können mittels Feinverstellerschrauben justiert werden. Das kardanische Prinzip ermöglicht im Unterschied zu kinematischen Spiegelhaltern, dass die zwei Verstellachsen unabhängig voneinander justiert werden können und keine Linearverschiebung der Spiegelfläche auftritt. Zur Justierung der Spiegelhalter auf dem optischen Tisch sind diese auf einachsigen Lineartischen der Serie M-MT der Fa. Newport montiert.

Zur Strahlaufweitung werden Mikroskopobjektive (8) der Serie OAS der Fa. CVI Melles Griot, USA, verwendet. Für den Objektstrahl wird ein Objektiv mit 40-facher Vergrößerung benutzt. Für den Referenzstrahl genügt eine 25-fache Vergrößerung, da hier als Folge der Divergenz des Laserstrahles durch den längeren zurückgelegten Strahlweg

ein größerer Durchmesser des eintretenden Strahles resultiert. Die Objektive sind in Raumfiltern der Serie SFM der Fa. CVI Melles Griot montiert, welche Lochblenden der Serie PPM enthalten. Raumfilter dienen zur Beseitigung unerwünschter Interferenzerscheinungen, die bei der Aufweitung eines Laserstrahles, aufgrund von Staubteilchen in der Luft sowie Unregelmäßigkeiten der optischen Oberflächen, entstehen. Bei der Fokussierung des Objektivs wird das Streulicht ausgeblendet, indem die Lochblende im Brennpunkt angeordnet wird. Die verwendeten Lochblenden besitzen einen Durchmesser von 40 μm , vgl. Anhang B.1.3.

Anschließend werden die Laserstrahlen durch die plankonvexen Linsen (9) mit einer Brennweite $f_L = 300 \text{ mm}$ (Dauerleihgabe der Universität der Bundeswehr, Hamburg) zu ebenen Wellen von ca. 50 mm Durchmesser kollimiert. Die Linsenhalter sind über ein Langloch auf dem optischen Tisch verstellbar. Im oberen Interferometer kommen Linsen vom Modell SPX055 der Fa. Newport zum Einsatz, welche mittels Linsenhaltern (Serie LHF, Fa. CVI Melles Griot) auf Lineartischen des Modells M-423 der Fa. Newport montiert sind.

Der aufgeweitete Objektstrahl (2) wird vom Spiegel (10) zu den Fenstern der Diffusionszelle (18) umgelenkt. Dieser Spiegel mit dem Durchmesser von 102 mm (Modell 40D20, Fa. Newport) ist in einem kinematischen Spiegelhalter (Serie 600A, Fa. Newport) montiert.

Zur Umlenkung des Referenzstrahles (3) wird ein Spiegel (11) mit dem Durchmesser von 76,2 mm (Modell 30D20, Fa. Newport) in einem kardanischen Spiegelhalter (Serie SL, Fa. Newport) verwendet. Die zwei Verstellachsen sind mit Piezo-Motoren der Serie NanoPZ der Fa. Newport ausgestattet. Diese Antriebe haben eine kleinste Schrittweite von 30 nm und zeigen keine zeitliche Drift, was bei herkömmlichen piezoelektrischen Antrieben zu beobachten ist. Die Ansteuerung geschieht über eine Umschaltbox vom Modell PZC-SB und eine Kabelfernbedienung. Ein weiterer Antrieb befindet sich in der Halterung des Spiegels (10).

Schließlich werden Objekt- und Referenzstrahl auf der Hologrammplatte (12) zur Interferenz gebracht. Die Hologrammplatte ist in einem Halter eingebaut, der von der mechanischen Werkstatt des Instituts für Chemie speziell angefertigt wurde. Die Problematik besteht darin, dass die Hologrammplatte nach ihrer Belichtung aus dem Halter entnommen werden muss, um den Entwicklungs- und Fixierprozess durchzuführen. Beim Zurücksetzen des Hologramms in den Interferenzbereich von Objekt- und Referenzwelle führen kleinste Positionsabweichungen gegenüber dem Aufnahmestand zu einem unerwünschten Interferenzstreifenmuster, welches vor dem Start eines Diffusionsexperiments beseitigt werden muss, vgl. Abschnitt 5.1. Der Plattenhalter ist besonders stabil und gleichzeitig einfach aufgebaut, um ihn sicher unter Dunkelkammerbedingungen bedienen zu können.

3.4.3.2 Aufbau des Bildaufnahmesystems und dessen Kalibrierung

Zur Aufzeichnung der Interferenzstreifenmuster wird im unteren Bildaufnahmesystem eine 2/3" CCD-Matrix-Kamera (13) vom Modell Sony XC-77CE (Dauerleihgabe der Universität der Bundeswehr, Hamburg) verwendet. Die analoge Kamera liefert Bilder im CCIR-Videostandard mit 768x572 Pixel und einer Graustufenauflösung von 8 bit.

Diese werden zeitgesteuert von einer PCI-Framegrabber-Karte des Typs DT3162 der Fa. Data Translation, Bietigheim-Bissingen, in den Messrechner eingelesen. Zusätzlich wird das Kamerasignal über eine BNC-Verbindung abgegriffen und als Livebild auf einem separaten Monitor vom Modell Philips VSS4460/00T gezeigt. Die neue Kamera des oberen Systems vom Modell Sony XC-HR90 (Fa. Jencam, Jena) hat eine deutlich höhere Auflösung von 1280x960 Pixel und besitzt einen 1/3" CCD-Chip. Sie ist ebenfalls an den Framegrabber DT3162 des Messrechners angeschlossen. Aufgrund des Progressive Scan-Verfahrens (Vollbildverfahren) kann das Bild jedoch nicht einfach auf einem zweiten Monitor gezeigt werden. Es wird daher von einer zweiten PCI-Framegrabber-Karte des Typs mvGAMMA-G der Fa. MATRIX VISION, Oppenweiler, in einen weiteren Arbeitsplatzrechner eingelesen und von dessen Monitor als Livebild angezeigt.

Die Kamera des unteren Bildaufnahmesystems ist mit einem manuellen Zoom-Objektiv (14) vom Typ Soligor 70-210 mm 1:3,5 (Dauerleihgabe der Universität der Bundeswehr, Hamburg) ausgerüstet, mit dem der gewünschte Bildausschnitt im Fensterbereich der Diffusionszelle eingestellt wird. Da das parallele Licht des aufgeweiteten Objektstrahls direkt in das Objektiv fällt, muss dieses mindestens den Durchmesser der Fenster haben, um den gesamten Bereich auf dem CCD-Chip der Kamera abbilden zu können. Für die Kamera des oberen Systems wurde zunächst versucht, ein geeignetes Objektiv aus dem Gebiet der industriellen Bildverarbeitung zu finden. Die angebotenen Produkte waren aber entweder zu klein oder hinsichtlich des Zoom-Bereiches, Arbeitsabstandes oder der Abbildungsqualität ungeeignet. Daher wurde ein zweites Fotografie-Objektiv vom Typ Soligor 70-210 mm 1:3,5 in sehr gutem gebrauchten Zustand erworben. Die Objektive mit einem Alter von ca. 30 Jahren zeigen eine hervorragende Abbildungsqualität, wie bei der Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme festgestellt wurde, vgl. Anhang B.3. Die Kamera des unteren Bildaufnahmesystems ist einschließlich des Objektivs auf einem älteren Rotationstisch mit zweiachsiger Linearverstellmöglichkeit montiert. Im oberen System wird ein Rotationstisch der Serie M-UTR in Kombination mit einem Kipptisch M-562 der Fa. Newport eingesetzt. Die Rotationstische sind erforderlich, um die Kameras auf die Kalibriermaßstäbe (16) schwenken zu können. Des Weiteren sind die Kameras gegenüber der üblichen Montagerichtung um 90° in ihrer Achse gedreht befestigt. Auf diese Weise wird der gewählte Bildausschnitt mit einer Höhe von ca. 30 mm und der Breite der Diffusionszelle von 20 mm besser mit dem 4:3 Kameraformat abgebildet.

Wie im Anhang A.2.6 erläutert, befindet sich die Fokussierebene (15) des Objektivs (14) innerhalb der Diffusionszelle (18), 2/3 vom Strahleintritt entfernt. Um diese am Objektiv einstellen zu können, ist in gleicher Entfernung außerhalb der Diffusionszelle, um 90° versetzt, ein speziell von der Fa. Feldmann, Wetzlar, angefertigter Kalibriermaßstab (16) angeordnet, auf den die Kamera mit Hilfe des Rotationstisches geschwenkt werden kann, vgl. Abbildung 3.16. Der Kalibriermaßstab des unteren Bildaufnahmesystems besteht aus einer Glasplatte aus dem Material BK 7, auf welche eine mm-Teilung aus Schwarzchrom aufgebracht ist, vgl. Abbildung 3.17. Die Striche mit einer Breite von 0,2 mm sind durch einen Teilungsfehler kleiner als $\pm 0,001$ mm charakterisiert. Die Unsicherheit des Abstandes 110 mm von der geschliffenen Bezugsfläche beträgt $\pm 0,01$ mm. Diese Bezugsfläche wurde mittels einer Messuhr mit einer Unsicher-

heit von $\pm 0,01$ mm an der Oberseite der unteren Deckplatte der Diffusionszelle ausgerichtet, was der genauen Zellenmitte, d. h. der Scherebene, entspricht. Unter Berücksichtigung einer weiteren Unsicherheit von $\pm 0,02$ mm für die Justierung der Scherebene, vgl. Anhang B.1.1, wird die Unsicherheit für die Kalibrierung des Bildaufnahmesystems mit $\pm 0,04$ mm abgeschätzt. Der Kalibriermaßstab dient folgenden Zwecken:

1. zum Einstellen der Fokussierebene und der Größe des Bildausschnittes durch Scharfstellen des Objektivs,
2. zur Ermittlung des Abbildungsmaßstabes in Pixel pro mm und
3. zur Bestimmung des Abstandes der Bildaufnahme zur Scherebene.



Abbildung 3.16: Anordnung der Maßstäbe sowie der LED-Beleuchtung zur Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme

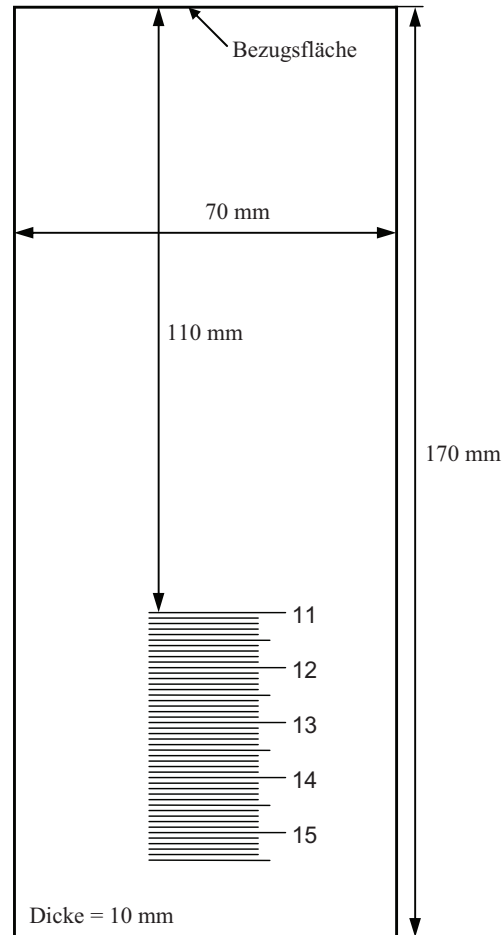


Abbildung 3.17: Kalibriermaßstab des unteren Bildaufnahmesystems

Der Kalibriermaßstab des oberen Bildaufnahmesystems besitzt eine spiegelverkehrte Teilung und ist direkt auf die Bezugsfläche des unteren Maßstabes aufgesetzt. Die Kalibriermaßstäbe sind in von der mechanischen Werkstatt des Instituts für Chemie gefertigten Halterungen befestigt, wobei die mm-Teilung zur Erhöhung des Kontrastes weiß hinterlegt wurde. Der untere Maßstab ist mit in der Halterung befindlichen Mikrometerschrauben justierbar. Beide Halterungen sind auf Reitern montiert, welche auf einer Profilschiene der Serie X 95 der Fa. LINOS, Göttingen, vertikal verschoben werden können.

Um über die gesamte Bildhöhe der Kamera ein gleichmäßiges Intensitätsprofil zu erhalten, vgl. Abbildung B.8, ist eine Beleuchtung (17) des Maßstabes notwendig, vgl. Abbildung 3.14. Hierbei wird ein störender Schattenwurf der mm-Teilung weitgehend vermieden, indem diffuses Licht coaxial zum Kameraobjektiv eingespiegelt wird. Dies geschieht durch eine LED-Beleuchtung der Serie DOAL[®] 75 der Fa. Microscan, USA, bestehend aus roten Leuchtdioden, Diffuserscheibe und halbdurchlässigem Spiegel, vgl. Abbildung 3.16. Die LED-Beleuchtung wird mit 12 V Gleichspannung von einem regelbaren Labornetzgerät betrieben. Durch Absenken der Spannung kann die Helligkeit reduziert werden. Die Beleuchtung ist an einem verschiebbaren Reiter auf einer Profilschiene der Serie FLS 95 der Fa. LINOS montiert, sodass auch der obere Maßstab beleuchtet werden kann.

3.5 Praktische Umsetzung der Holografie

3.5.1 Holografisches Material

Als Aufzeichnungsmaterialien für die holografische Interferometrie sind verschiedene Materialien bekannt: Silberhalogenid-Emulsionen, Dichromat-Gelatine, Fotolacke, Fotopolymere, Fotochrome, Fotothermoplaste sowie fotorefraktive Kristalle. Der Unterschied zu herkömmlichem Fotomaterial besteht in der wesentlich höheren Auflösung von bis zu 10.000 Linienpaaren/mm. Bei der digitalen Holografie werden CCD- oder CMOS-Sensoren als lichtempfindliches Element genutzt.

In dieser Arbeit werden ausschließlich Hologrammplatten verwendet, die aus einem Glasträger mit einer aufgetragenen Fotoemulsionsschicht aus Silberhalogenidkristallen (AgBr) in Gelatine bestehen. Die von Baranski [1] eingesetzten Hologrammplatten des Typs HOLOTEST 8E75 HD von der Firma Agfa-Gevaert sind nicht mehr verfügbar, da die Produktion Ende der 1990er Jahre eingestellt wurde. Daher werden Hologrammplatten vom Typ PFG-01 von der Fa. Slavich, Russland, verwendet, welche in Deutschland von der Fa. TOPAG Lasertechnik, Darmstadt, vertrieben werden. Die Glasplatten mit einer Größe von 63x63 mm sind 2,75 mm dick; und die Dicke der Emulsionsschicht beträgt 7 bis 8 μm . Die Auflösung von maximal 3000 Linienpaaren/mm ist etwas geringer als die der Hologrammplatten von Agfa mit 5000 Linienpaaren/mm. Des Weiteren sind etwa doppelt so lange Belichtungszeiten erforderlich, um eine vergleichbare Schwärzung zu erreichen.

In Abbildung 3.18 ist die sogenannte Schwärzungskurve dargestellt, welche die optische Dichte D_{opt} als Funktion der Belichtungsenergie E_B zeigt. Nach Gleichung (A.25) ergibt sich bei einer optimalen mittleren Amplitudentransmission von $T_{A0} = 0,5$ eine optische Dichte von 0,6, für die sich die erforderliche Belichtungsenergie ermitteln lässt. Da die Leistung des Lasers sowie die Flächen der aufgeweiteten Laserstrahlen bekannt sind, könnte man die Intensität I und somit die optimale Belichtungszeit berechnen, vgl. Gleichung (A.22). Dieser Wert ist jedoch recht ungenau, da Verluste durch die optischen Bauteile auftreten und die Schwärzung der Hologrammplatte auch wesentlich durch den Entwicklungsprozess beeinflusst wird. Die optimale Belichtungs-

zeit lässt sich daher nur durch Versuche ermitteln. Zum besseren Verständnis kann die optische Dichte D_{opt} auch in die Transparenz Tr der Hologrammplatte umgerechnet werden [77]:

$$Tr = 10^{-D_{\text{opt}}} = 10^{-0,6} \hat{=} 25 \% . \quad (3.6)$$

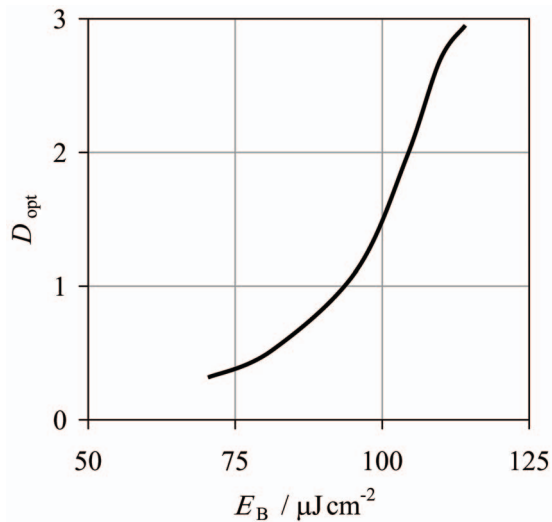


Abbildung 3.18: Optische Dichte D_{opt} als Funktion der Belichtungsenergie E_B für die Hologrammplatten PFG-01 (Schwärzungskurve)

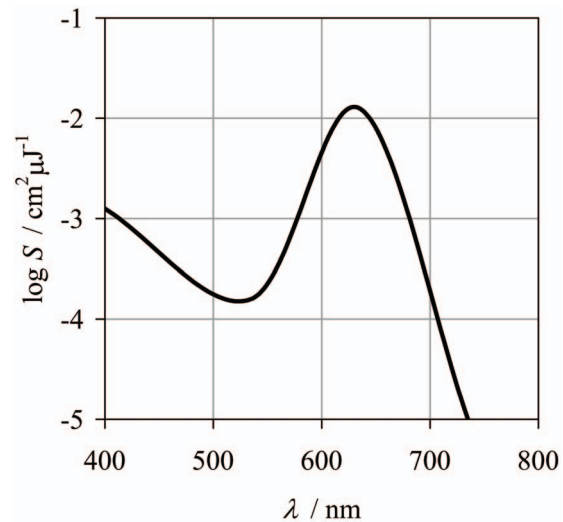


Abbildung 3.19: Spektrale Empfindlichkeit S in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des Lichts für die Hologrammplatten PFG-01

In Abbildung 3.19 ist die spektrale Empfindlichkeit S der Hologrammplatten in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ dargestellt. Das Maximum der Kurve liegt bei 632,8 nm im roten Spektralbereich, was der Wellenlänge des verwendeten Lasers entspricht. Im dunkelgrünen Bereich des sichtbaren Lichts bei ca. 530 nm befindet sich ein Minimum, welches für die Dunkelkammerbeleuchtung ausgenutzt wird, vgl. Abschnitt 3.5.2.

Im Rahmen der Optimierung des Aufbaus der holografischen Interferometer und des Entwicklungs- und Fixierprozesses wurden auch Hologrammplatten des Typs Ultimate 15 der Fa. Gentet, Frankreich, getestet. Bei gleicher Qualität des Interferenzbildes zeigten diese Platten jedoch Nachteile hinsichtlich der Einspannung im Plattenhalter, da die Glaskanten schlecht geschnitten waren. Des Weiteren blätterte die Emulsionsschicht an den Glaskanten ab, weshalb diese Platten nicht für die Diffusions- und Brechungsindexmessungen verwendet wurden.

3.5.2 Einrichtung der Dunkelkammer

Die Handhabung der rotlichtempfindlichen Hologrammplatten muss unter Dunkelkammerbedingungen erfolgen. Hierfür wurden sämtliche Fenster des Labors mit Verdunklungsrollos und die Türen mit zusätzlichen Dichtleisten ausgestattet. Des Weiteren wurden alle Displays und Leuchtdioden der Messgeräte mit magnetisch haftenden Abdeckungen versehen oder mit schwarzem Klebeband abgeklebt. Um sich bei der Her-

stellung des Hologramms im Labor orientieren zu können, wird eine Dunkelkammerbeleuchtung genutzt.

Die Beschaffung einer geeigneten Dunkelkammerleuchte erwies sich als schwierig, da die üblichen Dunkelkammerfilter des Typs V505 von der Fa. Agfa-Gevaert nicht mehr lieferbar waren. Eine Recherche ergab, dass die Fa. Kaiser Fototechnik, Buchen, eine Dunkelkammerleuchte vom Modell 4018 mit geeignetem dunkelgrünem Filter vom Modell 4016 herstellt. Doch leider war die Produktion der Filter eingestellt worden, und in Deutschland waren keine Lagerbestände mehr verfügbar. Schließlich konnten von einem Vertriebspartner der Fa. Kaiser in Mexiko (Fa. Turicia) noch vier Filter geliefert werden. Die Dunkelkammerleuchten besitzen eine 15 W Glühbirne und ein Leuchtfeld von 9x12 cm. Da das dunkelgrüne Licht sehr schwach ist, wurden vier Leuchten an verschiedenen Stellen im Labor angebracht. Alternativ zu einer Dunkelkammerbeleuchtung wäre auch die Benutzung eines Nachsichtgerätes denkbar.

Zur Überprüfung der Dunkelkammerbedingungen wurde ein Schleiertest durchgeführt. Hierbei wird untersucht, ob es durch eine zu helle Dunkelkammerbeleuchtung oder durch Fremdlicht zu einer Belichtung der Hologrammplatte kommt und ein sichtbarer Grauschleier entsteht. Zur Durchführung wird die Hologrammplatte mit einer Pappe abgedeckt, wobei ein Streifen frei gelassen wird, auf den die Dunkelkammerbeleuchtung und das Umgebungslicht einwirken können. In festen Zeitschritten, z. B. alle zehn Minuten, wird die Pappe ein Stück weiter von der Hologrammplatte herunter geschoben. Nach Entwicklung, Fixierung und Trocknung der Hologrammplatte, vgl. nächster Abschnitt, resultierte die in Abbildung 3.20 dargestellte Belichtungsreihe. Es wird deutlich, dass ein Grauschleier nach einer Zeit von 20 min entstand. Die Dunkelkammerleuchten hatten dabei einen Abstand von 65 cm zur Hologrammplatte. Für die Handhabung der unbelichteten Hologrammplatten ist diese Zeit ausreichend.

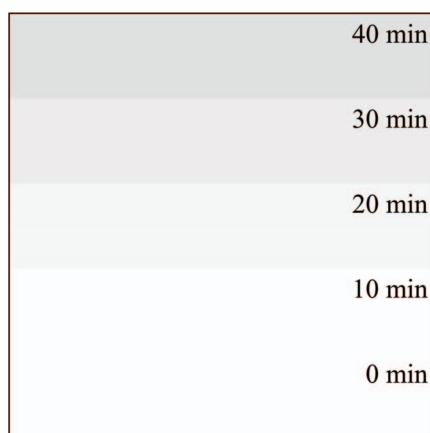


Abbildung 3.20: Schleiertest an einer Hologrammplatte

3.5.3 Verarbeitung der Hologrammplatten

3.5.3.1 Arbeitsschritte

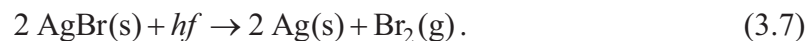
Die durchzuführenden Schritte bei der Verarbeitung der Hologrammplatten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst und entsprechen im Wesentlichen denen einer herkömm-

lichen Schwarzweiß-Fotografie. Um Hologramme mit einem guten Kontrast, einer gleichmäßigen Intensitätsverteilung sowie ohne Fehlstellen anzufertigen, sind experimentelles Geschick und Erfahrung erforderlich.

Tabelle 3.2: Schritte bei der Verarbeitung der Hologrammplatten

Schritt	Vorgang	Bad	Zeitdauer
1	Belichtung	-	0,8...1,2 s
2	Entwicklung	bideist. Wasser + Entwickler (6+1)	4 min
3	Zwischenwässerung	bideist. Wasser	1,5 min
4	Fixierung	bideist. Wasser + Fixierer (5+1)	4 min
5	Zwischenwässerung	bideist. Wasser	5 min
6	Schlusswässerung	bideist. Wasser + Netzmittel (700+1)	45 s
7	Trocknung	-	5 min

Zur Speicherung des Interferenzstreifenmusters von Objekt- und Referenzwelle in der Hologrammplatte wird diese zunächst unter Einsatz des elektronischen Verschlusses belichtet. Die optimale Belichtungszeit wird an der Steuerelektronik eingestellt und liegt zwischen 0,8 und 1,2 s. Wie im Abschnitt 3.5.1 beschrieben, ist die resultierende Schwärzung der Hologrammplatte unter anderem von der Belichtungszeit abhängig. Aufgrund der verlustfreien Arbeitsweise des variablen Strahlteilers des oberen holografischen Interferometers sind die Belichtungszeiten hier generell ca. 0,2 s geringer als beim unteren Interferometer. Während der Belichtung findet folgende chemische Reaktion statt:



Hierin sind h das plancksche Wirkungsquantum und f die Frequenz des Lichts. Durch das rote Laserlicht werden die Silber-Ionen Ag^+ in den Silberbromid-Kristallen der Fotoemulsionsschicht zu metallischen Silberatomen reduziert. Diese Silberkeime bilden das "latente Bild", das wegen der geringen Menge und Größe der Silberkeime noch unsichtbar ist.

Im nächsten Schritt wird die Hologrammplatte in einem Bad aus bidestilliertem Wasser und Entwickler MH-28 der Fa. Calbe Chemie, Calbe, entwickelt. Das bidestillierte Wasser wird im Labor selbst hergestellt und eingesetzt, um die bei der Verwendung von einfachem entionisiertem Wasser beobachtete starke Bläschenbildung auf der Fotoemulsion zu vermeiden. Außer dem Schwarzweiß-Entwickler MH-28 wurde auch der Entwickler Dokumol liquid der Fa. TETENAL, Norderstedt, erfolgreich getestet. Von der Fa. Slavich wird der Entwickler CW-C2 empfohlen, welcher aus einzelnen Chemikalien selbst angemischt werden muss. Dies erwies sich als wenig praktikabel, da die Haltbarkeit des fertigen Entwicklers sehr begrenzt ist. Beim Entwicklungsvorgang werden die an den belichteten Stellen vorhandenen Silberkeime autokatalytisch vergrößert. Dabei werden diejenigen Silber-Ionen des Silberbromids, die in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Silberkeimen liegen, ebenfalls zu Silberatomen reduziert. Das bisherige

"latente Bild" wird nun als Schwärzung sichtbar, welche durch die Zeitdauer der Entwicklung beeinflusst werden kann. Da sich jedoch bei der schwachen Dunkelkammerbeleuchtung verschiedene Schwärzungsgrade nur sehr ungenau unterscheiden lassen, wurde stets mit einer konstanten Entwicklungszeit von 4 min gearbeitet. Die Stärke der Schwärzung wurde vielmehr durch die Wahl der Belichtungszeit eingestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Entwickler mit der Zeit verbraucht wird und somit längere Belichtungszeiten erforderlich sind, um mehrere Hologramme mit der gleichen Schwärzung zu erhalten. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Temperatur des Entwicklerbades.

Nach einer Zwischenwässerung in bidestilliertem Wasser wird das Interferenzbild mit Agfa Agefix der Fa. a&o imaging solutions, Koblenz, fixiert. Es wurde auch das Fixierpulver A300 der Fa. Calbe Chemie erfolgreich getestet. Dieses muss selbst zu einer Fixierlösung angemischt werden und wurde wegen seiner deutlich längeren Fixierzeit nicht weiter verwendet. Beim Fixiervorgang wird das verbliebene, nicht umgewandelte Silberbromid aus der Fotoemulsion herausgelöst, um das aufgezeichnete Interferenzbild für Tageslicht stabil zu machen. Das entwickelte und fixierte Interferenzstreifengitter wird als Hologramm bezeichnet.

Nach erneuter Zwischenwässerung erfolgt die Schlusswässerung in mit Netzmittel versehenem bidestilliertem Wasser. Das Netzmittel F905 Plus der Fa. Calbe Chemie bewirkt ein schnelles und gleichmäßiges Abfließen des Wassers, wodurch Trockenflecken verhindert werden.

Abschließend wird die Hologrammplatte mit warmer Luft aus einem Heizlüfter von der Glasseite aus getrocknet, wobei ein Abstand zum Heizlüfter von ca. 30 cm eingehalten werden sollte. Die Hologrammplatte sollte erst nach vollständiger Trocknung und einer gewissen Abkühlzeit wieder in den Plattenhalter eingebaut werden. Ansonsten wird die noch aufgequollene, weiche Emulsionsschicht beschädigt oder das Interferenzstreifenmuster ist noch nicht gänzlich sichtbar. Abbildung 3.21 zeigt ein fertiges Hologramm.

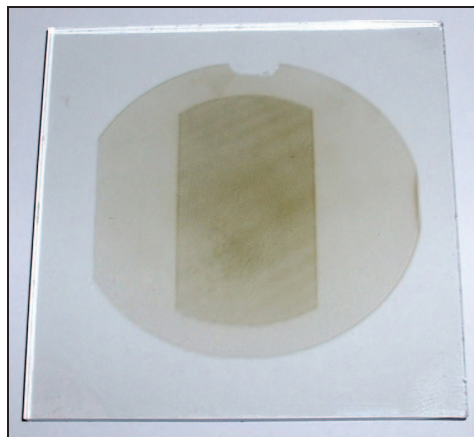


Abbildung 3.21: Entwickelte und fixierte Hologrammplatte

3.5.3.2 Schrumpfung der Fotoemulsionsschicht und Nullfeld

Durch das Auswaschen der nicht umgewandelten Silberbromidkristalle beim Fixieren schrumpft die Dicke der Fotoemulsionsschicht um ca. 15 %. Da diese Seite der Hologrammplatte als Auflagefläche im Plattenhalter genutzt wird, entsteht eine Positionsab-

weichung gegenüber dem Zustand bei der Belichtung. Dadurch sowie durch Ungleichmäßigkeiten der Glaskanten und zusätzliche Ungenauigkeiten beim Wiedereinspannen der Hologrammplatte entsteht ein Interferenzstreifenmuster, welches vor dem Start eines Diffusionsexperiments beseitigt werden muss. Hierfür werden die Phasen von Referenz- und Objektwelle zueinander leicht verschoben und das sogenannte Nullfeld eingestellt. Dies erreicht man, indem die Auftreffwinkel von Objekt- und Referenzwelle durch eine piezomotorische Verstellung der Umlenkspiegel (10, 11), vgl. Abbildung 3.14, leicht verändert werden. Dieses Problem wird bei der von Hariharan und Ramprasad [85] durchgeführten *in situ* Verarbeitung vermieden, bei der die Hologrammplatte in einem transparenten Badgefäß befestigt ist und die Entwicklung und Fixierung direkt auf dem optischen Tisch erfolgen.

Die Schrumpfung der Emulsionsschicht beeinflusst auch die Intensität der rekonstruierten Objektwelle, wobei horizontale Intensitätsunterschiede innerhalb eines Interferenzstreifens auftreten. Zur Vermeidung dieses Effektes empfehlen Hariharan [86] sowie Vilkomerson und Bostwick [87], die Normale der Hologrammplatte als Winkelhalbierende zwischen Objekt- und Referenzwelle auszurichten, vgl. Abbildung B.4.

Die Verringerung der Dicke der Emulsionsschicht führt bei Reflexionshologrammen, bei denen die Gitterebenen parallel zur Hologrammplattenoberfläche ausgebildet sind, vgl. Abbildung A.2, zu einer Verringerung des Gitterabstandes und damit zu einer Farbveränderung [77]. Bei den hier verwendeten Transmissionshologrammen tritt dies nicht auf, da die Gitterebenen senkrecht zur Hologrammplattenoberfläche in der Emulsionsschicht ausgerichtet sind. Dafür wird ein Rauschspektrum bei kleinen Auftreffwinkeln erzeugt.

3.5.3.3 Reflexionen an der Rückseite der Hologrammplatten

Bei der Belichtung der Hologrammplatte wird ein Teil des auftreffenden Lichts an deren Rückseite reflektiert. Da die Glasplatte nicht planparallel ist, resultiert bei der Überlagerung mit dem einfallenden Licht ein Interferenzmuster, welches in der Fotoemulsionsschicht mit aufgezeichnet wird. Nach Entwicklung und Fixierung ist das Hologramm dann mit zumeist regelmäßig verlaufenden Schwärzungen überzogen, die das Intensitätsprofil stören und die spätere Auswertung der Interferenzstreifenbilder negativ beeinflussen.

Die störenden Schwärzungen lassen sich nach einem Vorschlag von Gates [88] durch Absorption der Strahlung mittels einer auf der Rückseite der Hologrammplatte angebrachten selbstklebenden schwarzen Folie vermeiden. Von Becker und Grigull [72] wurden bessere Erfahrungen mit einem schwarzen Stück Karton berichtet, welches durch Glycerin in optischen Kontakt mit der Glasplatte gebracht wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Methoden getestet. Dabei wurden beim Aufkleben der Folie Luftblasen eingeschlossen, die eine Absorption der Strahlung an diesen Stellen verhinderten. Der Einsatz von schwarzem Karton in Verbindung mit Glycerin war wesentlich wirkungsvoller, sodass die störenden Schwärzungen nahezu vollständig vermieden werden konnten. Da der Karton jedoch nach mehrmaliger Benutzung aufweichte und sich wellte, wird in der vorliegenden Arbeit schließlich eine schwarze Kunststoffplatte verwendet.

4 Brechungsindexmessungen

Die für die Auswertung der Diffusionsmessungen benötigten ersten Brechungsindexkoeffizienten der reinen Gase werden aus Brechungsindexmessungen mit der gleichen Apparatur ermittelt. Dabei wird zum einen die Leistungsfähigkeit der Messanlage geprüft, und zum anderen sind präzise sowie reproduzierbare Brechungsindexmessungen Voraussetzung für genaue Diffusionsmessungen.

4.1 Verwendete Gase

Die für die Messungen verwendeten Gase Argon und Neon wurden von der Fa. Linde, Berlin, mit der Reinheit 5.0 bezogen. Für Neon wurde von der Fa. Linde eine Isotopenanalyse durchgeführt, deren Ergebnis, im Vergleich zur natürlichen Zusammensetzung, in der folgenden Tabelle 4.1 dargestellt ist. Hierbei wird deutlich, dass die Isotopenzusammensetzung des von Linde produzierten Neons nahezu der natürlichen entspricht.

Tabelle 4.1: Isotopenzusammensetzung von Neon

Isotop	natürlich / Vol-%	Linde Gas / Vol-%
^{20}Ne	90,48	90,43
^{21}Ne	0,27	0,27
^{22}Ne	9,25	9,30

Dunlop *et al.* [89] untersuchten den Einfluss der verschiedenen Neon-Isotope auf die binäre Diffusion von Ar-Ne. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten liegen für Ar- ^{20}Ne etwa 0,3 % höher und für Ar- ^{22}Ne etwa 3 % tiefer als im Falle einer Mischung mit der natürlichen Zusammensetzung für Ne. Daher ist es wichtig, relevante Abweichungen von der natürlichen Isotopenzusammensetzung des verwendeten Neons zu kennen.

4.2 Durchführung der Brechungsindexmessungen

Zur Durchführung der Brechungsindexmessungen ist zunächst die Herstellung des jeweiligen Hologramms für das untere und obere optische System erforderlich. Die Vorgehensweise ist ausführlich im Anhang B.2 beschrieben, um die gemachten Erfahrungen für zukünftige Arbeiten verfügbar zu machen.

Vor der Durchführung einer Brechungsindexmessung muss der Laborraum stabil klimatisiert sein. Zugleich muss das Temperaturgleichgewicht im Gehäuse des optischen Tisches eingestellt sein, um auftretende Hintergrundstreifenverschiebungen möglichst gering zu halten. Daher dürfen das Tischgehäuse nicht mehr geöffnet und der Raum

nicht mehr gelüftet werden, vgl. Abschnitte 3.4.1 und 3.4.2. Des Weiteren sollten keine elektrischen Geräte ein- oder ausgeschaltet werden.

Der Brechungsindex des reinen Gases, mit dem die thermostatisierte Diffusionszelle befüllt wird, wird gleichzeitig in beiden Halbzellen bestimmt, um eventuelle Abweichungen und Instabilitäten der holografischen Interferometer festzustellen. Bei den Brechungsindexmessungen wird der Druck in der Diffusionszelle abgesenkt, wodurch eine Interferenzstreifenverschiebung entsteht, aus welcher mit Hilfe der Messwerte von Druck und Temperatur der Brechungsindex berechnet wird. Für diese Messungen ist es unerheblich, bei welchem Vergleichszustand in der Diffusionszelle, d. h. bei welchem Druck und welchem Gas, das verwendete Hologramm aufgenommen wurde [90], da die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ der Objektwelle stets periodisch ist, vgl. Gleichungen (A.34) und (A.35). Dabei ist vorausgesetzt, dass bei unterschiedlichen Fülldrücken keine elastischen Verformungen der Diffusionszelle und der Fenster auftreten. Bei einer Änderung der Temperatur der Diffusionszelle kommt es aufgrund von thermischen Veränderungen zu größeren Streifenverschiebungen, wodurch die Parallelität der Interferenzstreifen nicht mehr gegeben ist. In diesem Falle müssen neue Hologramme hergestellt werden.

Vor Beginn der Brechungsindexmessung kann ein Nullfeld eingestellt werden, wobei wie folgt vorgegangen wird. Zunächst werden die Interferenzstreifen horizontal ausgerichtet, wie in Anhang B.2 beschrieben ist. Dann wird der Winkel des Referenzstrahls bezüglich der Tischoberfläche am Spiegel (11) verstellt, vgl. Abbildung 3.14, und der Streifenabstand damit so verändert, dass etwa vier Interferenzstreifen sichtbar sind. Das gesamte Interferenzstreifenbild wird anschließend vertikal verschoben, indem der Winkel des Objektstrahls bezüglich der Tischoberfläche am Spiegel (10) verstellt wird, bis sich in der Bildmitte ein heller Streifen befindet. Wird der Streifenabstand mit Hilfe des Spiegels (11) weiter vergrößert, entsteht ein helles Nullfeld, d. h. ein heller Interferenzstreifen unendlicher Breite. Dabei resultiert eine Intensitätsverteilung analog der in Abbildung B.5 dargestellten Grundintensität des Objektstrahls. Diese ändert sich während der Brechungsindexmessung periodisch mit dem Druck in der Diffusionszelle.

Da die Änderung der Intensität unabhängig von der Ortskoordinate z ist, vgl. Abschnitt 2.3.3.1, kann anstatt mit einem Nullfeld auch mit einer sogenannten Interferenzstreifenvorgabe gearbeitet werden [91]. Hierbei besteht das Interferenzbild beispielsweise aus vier horizontal ausgerichteten Interferenzstreifen, welche sich während des Experiments nach oben oder unten bewegen. Dies hat den Vorteil, dass sich zeitliche Instabilitäten des Nullfeldes nicht so stark auf die Intensitätsverteilung innerhalb des Interferenzbildes auswirken. Da für die Auswertung der Messung eine Zeile des Interferenzbildes genügt, kann für reine Brechungsindexmessungen auch eine einfache, nicht holografische Interferometrie an einem festen Ort eingesetzt werden.

In Vorbereitung der Brechungsindexmessungen wird das Magnetventil (15), vgl. Abbildung 3.10, mit der Drehschieber-Vakuumpumpe (1) oder der Membranpumpe (5) verbunden. Mit Hilfe des Umschalters (33) wird die Ventilsteuerung für das Magnetventil (15) angeschlossen. Das Magnetventil wird durch die Ausgabe einer Spannung zwischen 0 und 10 V von der Spannungsquelle (31) geöffnet. Des Weiteren werden im Programm "Bildaufnahme", vgl. Anhang C.3, die Intervalle der Temperaturmessung und Bildspeicherung festgelegt. Zumeist wird mit den voreingestellten Werten gearbei-

tet, wobei alle zwei Sekunden die nächste Temperaturmessstelle ausgelesen und alle vier Sekunden ein Bild gespeichert wird.

Im Hinblick auf kurze Messzeiten sollte die Absenkung des Druckes in der Diffusionszelle möglichst schnell erfolgen. Ein zu schnelles Abpumpen des Gases führt jedoch zu einer Verzerrung der Interferenzstreifen und somit zu Abweichungen bei der Bestimmung der Intensitätsminima. Für Argon wurde ein maximal möglicher Druckgradient von 0,20 mbar/s ermittelt. Eine Messung über den gesamten zur Verfügung stehenden Druckbereich von 10...0 bar dauert somit fast 14 Stunden, weshalb für einige Messungen ein kleinerer Druckbereich genutzt wurde. Für Neon beträgt die Änderung des Brechungsindex mit der Dichte nur etwa ein Viertel im Vergleich zu der für Argon. Daher konnte für Neon ein Druckgradient von 0,80 mbar/s eingestellt werden.

Im nächsten Schritt wird im Programm "Bildaufnahme" die Aufnahme der Bilder beider Kameras gestartet, während die Druckabsenkung durch eine geregelte Spannungsausgabe automatisch beginnt. Dabei wird vom Programm der aktuelle Druckgradient aus den Werten von jeweils zwei aufeinander folgenden Bildern berechnet. Die Öffnung des Magnetventils muss mit sinkendem Druck in der Diffusionszelle vergrößert werden, um den Druckgradienten konstant zu halten. Hierfür wurde ein Algorithmus zur automatischen Spannungserhöhung in das Programm integriert. Für jede Kamera wird eine Textdatei "Bilder_JJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" angelegt, welche die Zeitangaben beim Start der Messung enthält. Zu jedem Bild werden die Aufnahmezeit, die Temperaturen in der Diffusionszelle und im Gehäuse des optischen Tisches, der Druck in der Diffusionszelle und der Luftdruck gespeichert.

Die Brechungsindexmessung wird bei Erreichen eines Druckes von 100 mbar vom Programm automatisch gestoppt. Der Grund hierfür ist, dass die Vakuumpumpe durch die geringen Leitungsquerschnitte nicht in der Lage ist, den Druckgradienten weiter konstant zu halten, selbst wenn das Magnetventil maximal geöffnet ist. Des Weiteren nehmen die Unsicherheiten der Brechungsindexmessungen bei niedrigen Drücken bzw. Dichten zu, wie die Analyse der Messunsicherheiten in Abschnitt 4.5 zeigt. Nach Beendigung der Messung wird die Diffusionszelle vollständig evakuiert und kann dann erneut befüllt werden.

4.3 Auswertung der Brechungsindexmessungen

Zur Auswertung der Brechungsindexmessung werden die abgespeicherten Interferenzbilder zunächst gegen den Uhrzeigersinn gedreht, da die Kameras zur besseren Ausfüllung des 4:3 Bildformates um 90° gedreht montiert sind. Hierfür wird der Windows®-Explorer benutzt, wobei in der Miniaturansicht alle Bilder markiert werden und im Kontextmenü "Gegen den Uhrzeigersinn drehen" ausgewählt wird. Im Programm "Bildaufnahme" werden die Bilder bereits gedreht angezeigt, aber nicht in dieser Form abgespeichert, vgl. Anhang C.3.

Mit Hilfe des Programms "Intensitätsprofile und Kalibrierung" werden die Intensitätswerte aus den gedrehten Interferenzbildern bestimmt, vgl. Anhang C.4. Zunächst wird

das erste aufgezeichnete Bild mit dem Dateinamen "Bild0.bmp" geladen und dessen Intensitätsprofil ermittelt. Da bei den Brechungsindexmessungen die Änderung der Intensität unabhängig von der Ortskoordinate z ist, genügt es, eine Zeile in der Mitte des Bildes auszuwählen und den über alle Pixel der Zeile gemittelten Intensitätswert zu bestimmen. Dieser Intensitätswert wird automatisiert für alle gespeicherten Bilder nach Laden der Datei "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" ermittelt. Die Intensitätswerte werden mit den für die weitere Auswertung erforderlichen Werten für Aufnahmezeit, Drücke und Temperaturen in der Datei "Profile.txt" gespeichert. Durch die Analyse verschiedener Zeilen der Interferenzbilder können die holografischen Interferometer auf Justierfehler überprüft werden.

Die Datei "Profile.txt" wird mit dem Programm "Brechungsindex" geladen, vgl. Anhang C.6. Dabei erfolgt die grafische Darstellung der Intensitätswerte in Abhängigkeit von der Zeit, was in Abbildung 4.1 für die ersten 600 s einer Messung veranschaulicht ist.

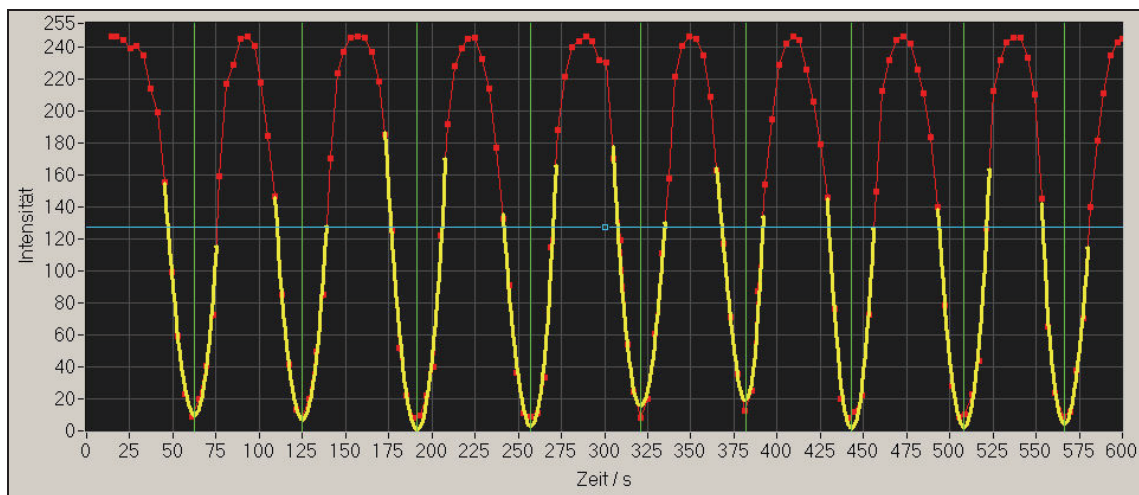


Abbildung 4.1: Intensitätsverlauf als Funktion der Zeit bei einer Brechungsindexmessung

Die rote Kurve repräsentiert die Intensitätswerte einer Bildzeile, durch die sich die Interferenzstreifen im Verlauf des Experiments bewegen. Diese Kurve ist durch Intensitätsminima charakterisiert, deren Minimapositionen mit Hilfe derjenigen Profilwerte (rote Symbole) bestimmt werden, die sich unterhalb und knapp oberhalb einer verschiebbaren Schnittgeraden (blaue horizontale Gerade) befinden. An diese Profilwerte werden Polynome dritter Ordnung angepasst (gelb) und die Zeitwerte (grüne vertikale Geraden) für die Minima berechnet. Da diese Zeitwerte von den konkreten Aufnahmezeiten der Bilder abweichen, müssen die Werte für Druck und Temperatur bei diesen Minima aus den Werten für die Bilder interpoliert werden. Schließlich werden die ermittelten Intensitätsminima mit den interpolierten Werten für Drücke und Temperaturen in der Datei "Werte.txt" gespeichert.

Der Brechungsindex wird mit einem in Mathcad[®] geschriebenen Programm aus den Messwerten ermittelt. Hierbei wird für jede Brechungsindexmessung eine "*.xmcd" Datei angelegt, in die zunächst die Datei "Werte.txt" eingelesen wird. Dann werden die reale Gasdichte $\rho(p,T)$ nach Gleichung (2.39) und der Brechungsindex $n(p)$ nach Gleichung (2.42) für jedes Intensitätsminimum $k(p)$ berechnet. Abbildung 4.2 zeigt exem-

plarisches für die Messreihen 35 (Argon) und 29 (Neon) bei 293,15 K den Brechungsindex in der Form $(n(p)^2-1)/(n(p)^2+2)$ als Funktion der Stoffmengendichte ρ . Der erste Brechungsirialkoeffizient A_R entspricht dem Anstieg der folgenden Geradengleichung, die an diese Werte angepasst wird, vgl. auch Gleichung (2.45):

$$\frac{n(p)^2-1}{n(p)^2+2} = A_R \rho + \delta. \quad (4.1)$$

Abbildung 4.2 veranschaulicht zugleich den Brechungsindexunterschied der beiden reinen Gase, welcher sich mit steigender Dichte bzw. steigendem Druck vergrößert.

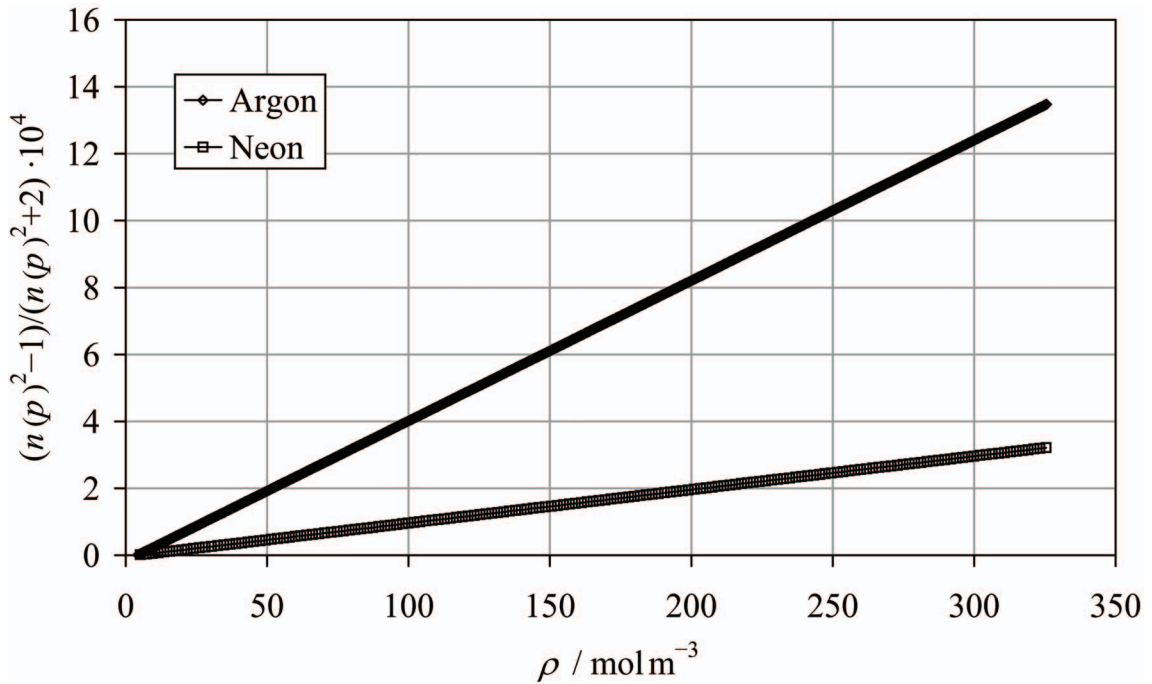


Abbildung 4.2: Brechungsindex in der Form $(n(p)^2-1)/(n(p)^2+2)$ als Funktion der Stoffmengendichte ρ

4.4 Ergebnisse und Literaturvergleich

Tabelle 4.2 zeigt die Ergebnisse der Brechungsindexmessungen an Argon und Neon für jeweils drei Messreihen bei 293,15 K und für eine Messreihe bei 313,15 K in der unteren Halbzelle. Zur Beurteilung der Güte der linearen Regression wird die Standardabweichung s. d. des ersten Brechungsirialkoeffizienten, d. h. des Anstiegs der Geraden in Abbildung 4.2, mit angegeben.

Die Abweichungen in der letzten Spalte von Tabelle 4.2 beziehen sich auf die Literaturwerte von Achtermann *et al.* [82], vgl. Tabelle 4.3, und werden wie folgt berechnet:

$$\Delta = \frac{A_{R,\text{exp}} - A_{R,\text{lit}}}{A_{R,\text{lit}}}. \quad (4.2)$$

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Brechungsindexmessungen an Argon und Neon bei $\lambda = 633$ nm

Gas	Messreihe	Temperatur / K	Druckbereich / bar	$A_R \pm \text{s. d.} /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta /$ %
Argon	34	293,15	2...0,1	$4,1924 \pm 0,0003$	-0,07
	35	293,15	8...0,1	$4,1937 \pm 0,0001$	-0,04
	36	293,15	10...0,1	$4,1940 \pm 0,0001$	-0,04
			Mittelwert:	$4,1934 \pm 0,0001$	-0,05
	41	313,15	10...0,1	$4,1981 \pm 0,0001$	0,06
Neon	27	293,15	8...0,1	$1,0004 \pm 0,0001$	-0,08
	29	293,15	8...0,1	$1,0007 \pm 0,0001$	-0,05
	30	293,15	8...0,1	$1,0004 \pm 0,0001$	-0,08
			Mittelwert:	$1,0005 \pm 0,0001$	-0,07
	45	313,15	10...0,1	$1,0012 \pm 0,0001$	0,00

Die gemessenen Brechungsvirialkoeffizienten zeigen Abweichungen kleiner als $\pm 0,10$ % von den Werten von Achtermann *et al.* [82] und sind durch eine sehr gute Reproduzierbarkeit charakterisiert. Die Werte bei 293,15 K liegen systematisch etwas tiefer als die Werte von Achtermann *et al.* [82]. Bei der Auswertung der Messungen bei 313,15 K wurde die thermische Änderung der Länge l der Diffusionszelle berücksichtigt, was eine Korrektur von ca. -0,03 % bewirkt. Die Analyse der Unsicherheiten der Brechungsindexmessungen wird in Abschnitt 4.5 beschrieben.

Die Werte für die obere Halbzelle sind genauso gut reproduzierbar, liegen jedoch systematisch um 0,5 % tiefer. Als Ursache hierfür werden Justierfehler angenommen, welche jedoch innerhalb der begrenzten Laufzeit des DFG-Projektes nicht mehr behoben werden konnten. Die Berücksichtigung dieser systematischen Abweichung bei der Bestimmung der Brechungsindizes im Rahmen der Diffusionsmessungen wird in Abschnitt 5.3.1 diskutiert.

Tabelle 4.3 gibt eine Literaturübersicht zu den Brechungsvirialkoeffizienten von Argon und Neon bei $\lambda = 633$ nm. Die absoluten Unsicherheiten wurden den genannten Arbeiten entnommen. Bei einem Vergleich mit Literaturwerten muss die Abhängigkeit der Brechungsvirialkoeffizienten von der Wellenlänge des verwendeten Lasers beachtet werden. Des Weiteren ist darauf hinzuweisen, dass der erste Brechungsvirialkoeffizient bei einatomigen Gasen nicht temperaturabhängig ist, was z. B. von Hohm und Kerl [92] untersucht wurde. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Bestimmung von zweiten und dritten Brechungsvirialkoeffizienten mit größeren Unsicherheiten behaftet ist. Bemerkenswert ist noch, dass im Schrifttum [93, 98, 99] eine negative Temperaturabhängigkeit für den zweiten Brechungsvirialkoeffizienten berichtet worden ist.

Die von Rizzo *et al.* [99] theoretisch berechneten zweiten dielektrischen bzw. Brechungsvirialkoeffizienten der reinen Komponenten, vgl. Abschnitt 2.3.3.1, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Achtermann *et al.* [82], welche als sehr zuverlässig einzuschätzen sind.

Tabelle 4.3: Literaturübersicht zu Brechungsvirialkoeffizienten für Argon und Neon bei $\lambda = 633$ nm

Gas	Autor	$T /$ K	$A_R /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_R /$ $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2}$	$C_R /$ $\text{cm}^9 \text{mol}^{-3}$
Argon	Achtermann <i>et al.</i> [82]	303	4,1955±0,0003	1,75±0,05	-85,4±2,0
	Achtermann <i>et al.</i> [94]	323	4,1960±0,0002	1,76±0,05	-86,6±2,0
	Burns <i>et al.</i> [95]	298	4,194	1,57±0,58	
	Buckingham und Graham [96]	299	4,207	2,16	
	Coulon <i>et al.</i> [97]	298	4,1973±0,0005	1,49±0,15	-79±10
	Huot und Bose [98] ^a	303		1,22±0,09	-73±41
	Rizzo <i>et al.</i> [99] ^b	303		1,42	
Neon	Achtermann <i>et al.</i> [82]	303	1,0012±0,0002	-0,11±0,02	
	Burns <i>et al.</i> [95]	298	0,9992	-0,14±0,14	
	Buckingham und Graham [96]	299	1,003	-0,06	
	Huot und Bose [98] ^a	323	0,9969±0,0003	-0,12±0,06	-8±4
	Rizzo <i>et al.</i> [99] ^b	303		-0,09	

^a dielektrische Virialkoeffizienten; ^b theoretisch berechnete dielektrische Virialkoeffizienten, wellenlängenkorrigiert und interpoliert.

Im Folgenden soll auf die Ermittlung der gemischten Brechungsvirialkoeffizienten eingegangen werden, welche für die genaue Berechnung des Brechungsindex einer Mischung nach Gleichung (2.47) benötigt werden. Für den zweiten gemischten Brechungsvirialkoeffizienten B_{Rij} von Argon-Neon existieren keine experimentellen Literaturdaten. Von Rizzo *et al.* [99] liegen jedoch temperaturabhängige Werte für B_{Rij} vor, welche quantenmechanisch berechnet wurden. Bei einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Temperatur von 303 K resultierte folgender Wert:

$$B_{Rij} = -0,19 \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2} . \quad (4.3)$$

Aus zweiten Brechungsvirialkoeffizienten der reinen Komponenten kann prinzipiell auch B_{Rij} mit folgenden Mischungsregeln abgeschätzt werden [100]:

$$\begin{aligned}
 \text{geometrisch: } B_{Rij,g} &= \sqrt{B_{Rii} B_{Rjj}} , \\
 \text{linear: } B_{Rij,l} &= (B_{Rii} + B_{Rjj}) / 2 , \\
 \text{Lorentz-Regel: } B_{Rij,L} &= \left(\sqrt[3]{B_{Rii}} + \sqrt[3]{B_{Rjj}} \right)^3 / 8 .
 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Bei dem von Achtermann *et al.* [100] untersuchten Gaspaar Methan-Stickstoff beträgt die Abweichung von dem mit der geometrischen Mischungsregel berechneten Wert zum experimentell ermittelten weniger als 1 %. Da B_{Rij} für Neon negativ ist, kann hier

nur der lineare Ansatz verwendet werden, welcher die größten Abweichungen unter den drei Mischungsregeln zeigte. Mit den Werten von Rizzo *et al.* [99] ergibt sich:

$$B_{Rij,l} = 0,66 \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2} . \quad (4.5)$$

Dieser Wert weicht erheblich von dem in Gleichung (4.3) angegebenen, quantenmechanisch berechneten Wert ab, weshalb von Rizzo *et al.* gefordert wurde, den Brechungsvirialkoeffizienten von Argon-Neon-Mischungen experimentell zu untersuchen. Es bleibt festzuhalten, dass der Beitrag der zweiten und dritten Brechungsvirialkoeffizienten, im Hinblick auf den in der vorliegenden Arbeit beschränkten Druckbereich, sehr gering ist, was bereits in Abschnitt 2.3.3.1 diskutiert wurde. Zu den dritten gemischten Brechungsvirialkoeffizienten von Argon und Neon liegen keine Informationen vor.

4.5 Analyse der Unsicherheiten der Brechungsindexmessungen

4.5.1 Maximale Unsicherheit des ersten Brechungsvirialkoeffizienten

Die Analyse der Unsicherheiten der Brechungsindexmessungen geht von den für die Auswertung genutzten Gleichungen aus, vgl. Abschnitt 4.3, und berücksichtigt die Unsicherheiten der Eingangsgrößen. Mit der Gladstone-Dale-Näherung nach Gleichung (2.38) resultiert für Gleichung (4.1):

$$\frac{2}{3}(n(p)-1) = A_R \rho + \delta . \quad (4.6)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (2.42) und Umstellen ergibt sich:

$$A_R = \frac{2}{3} \left(k(p) + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l \rho} - \frac{\delta}{\rho} . \quad (4.7)$$

Zur Vereinfachung der Analyse soll bei der Berechnung der Stoffmengendichte gemäß Gleichung (2.39) der Realgasanteil vernachlässigt werden:

$$\rho = \frac{P}{RT} . \quad (4.8)$$

Nach Einsetzen in Gleichung (4.7) resultiert die folgende Beziehung für den ersten Brechungsvirialkoeffizienten A_R , in der der verhältnismäßig sehr kleine Term δ/ρ weggelassen ist:

$$A_R = \frac{2}{3} \left(k(p) + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda RT}{l p}. \quad (4.9)$$

Zur Berechnung der absoluten maximalen Unsicherheit des ersten Brechungsvirialkoeffizienten wird das totale Differenzial von Gleichung (4.9) gebildet:

$$\begin{aligned} \Delta A_R &= \left| \frac{\partial A_R}{\partial k} \right| \Delta k + \left| \frac{\partial A_R}{\partial \lambda} \right| \Delta \lambda + \left| \frac{\partial A_R}{\partial l} \right| \Delta l + \left| \frac{\partial A_R}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial A_R}{\partial p} \right| \Delta p \\ &= \left| \frac{2}{3} \frac{\lambda RT}{l p} \right| \Delta k + \left| \frac{2}{3} \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{RT}{l p} \right| \Delta \lambda + \left| \frac{2}{3} \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda RT}{l^2 p} \right| \Delta l \\ &\quad + \left| \frac{2}{3} \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda R}{l p} \right| \Delta T + \left| \frac{2}{3} \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda RT}{l p^2} \right| \Delta p. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die erforderlichen absoluten maximalen Unsicherheiten der Eingangsgrößen sind in der folgenden Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Absolute maximale Unsicherheiten der Eingangsgrößen für die Brechungsindexmessungen

Größe	Symbol	Wert	Unsicherheit Δ
Interferenzstreifenordnung	k	0...200 ^a ; 0...800 ^b	0,05
Wellenlänge des Lasers	λ	632,8 nm	0,1 nm ^c
Länge der Diffusionszelle	l	200,10 mm	0,05 mm
Temperatur in der Diffusionszelle	T	283,15...353,15 K	0,035 K ^d
Druck in der Diffusionszelle	p	10...0 bar	0,01 % · p ^e

^a zwischen 0...10 bar für Neon; ^b zwischen 0...10 bar für Argon; ^c Herstellerangabe; ^d vgl. Abschnitt 3.3.4; ^e vgl. Abschnitt 3.3.3.

Die Unsicherheit Δk für die Bestimmung der Interferenzstreifenordnungen aus den aufgezeichneten Interferenzbildern wird auf 0,05 Streifen abgeschätzt. Dieses basiert auf der Beurteilung der begrenzten Pixelanzahl der CCD-Kameras, der Anpassung der Polynome zur Bestimmung der Intensitätsminima sowie der Streifenbewegungen durch mechanische Schwingungen. Eine durch zeitliche Instabilitäten der Interferometer hervorgerufene Hintergrundstreifenverschiebung, welche hauptsächlich durch Schwankungen der Raumtemperatur verursacht wird, wirkt sich bei den Brechungsindexmessungen praktisch nicht aus, da die dadurch verursachte Unsicherheit durch die lineare Regression der Messpunkte weitgehend eliminiert wird, vgl. Abschnitt 4.5.2.

In der Unsicherheit Δl der Länge der Diffusionszelle sind nur die Fertigungstoleranzen, welche nach dem Einbau der Fenster ermittelt wurden, berücksichtigt, vgl. Abschnitt 3.1.2. Tritt der Objektstrahl nicht senkrecht, sondern mit einer Winkelabweichung in die Diffusionszelle ein, würde durch die Vergrößerung von l eine weitere Unsicherheit entstehen. Dies kann durch eine sorgfältige Justierung der holografischen Interferometer weitgehend vermieden werden, vgl. Anhang B.1.3. Diese Unsicherheiten erklären jedoch nicht die negative Abweichung der aus den Brechungsindexmessungen in der obe-

ren Halbzelle resultierenden Werte, da diese eine Verkürzung der Länge l erfordern würde, was physikalisch unsinnig ist, vgl. Gleichung (4.9). Kullnick [57] nutzte die Ergebnisse seiner Brechungsindexmessungen an ein- und zweiatomigen Gasen dazu, die Länge seiner Diffusionszelle zu kalibrieren, wobei er für die Brechungsvirialkoeffizienten Literaturdaten zugrunde legte.

Die schließlich unter Nutzung von Gleichung (4.10) erhaltene relative maximale Unsicherheit $\Delta A_R/A_R$ ist in Abbildung 4.3 als Funktion der Stoffmengendichte ρ für die Gase Argon und Neon bei 293,15 K bis zu einem Druck von 10 bar veranschaulicht.

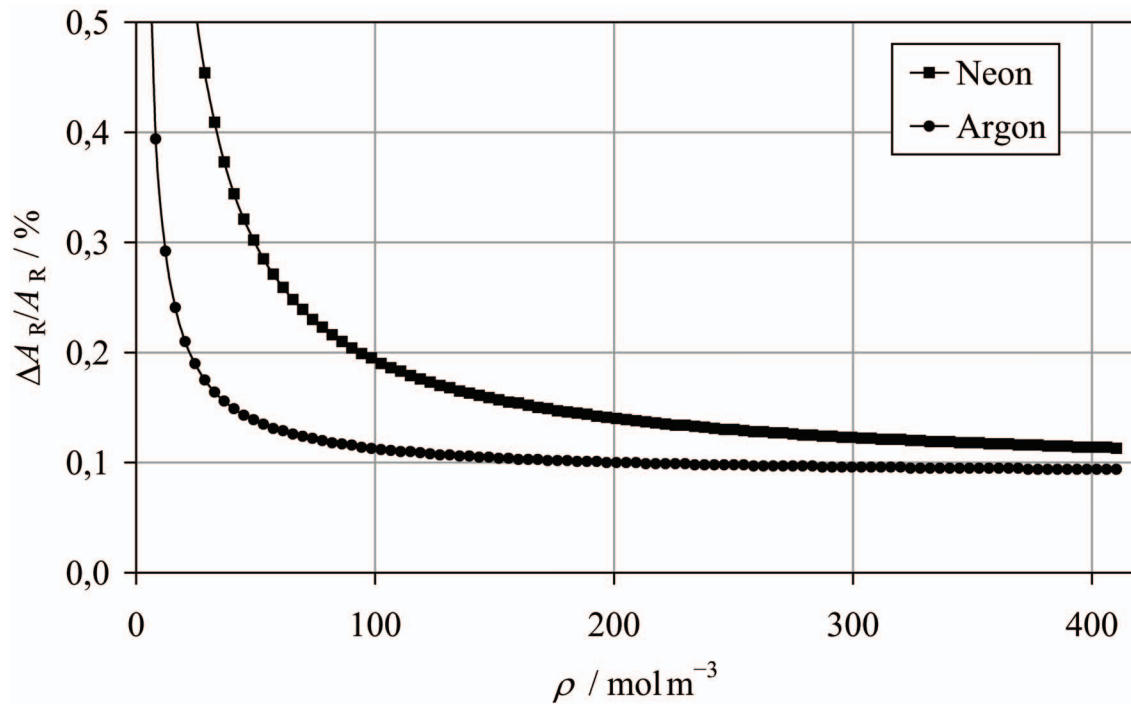


Abbildung 4.3: Relative maximale Unsicherheit $\Delta A_R/A_R$ als Funktion der Stoffmengendichte ρ

Mit kleiner werdenden Dichten bzw. Drücken nimmt die relative Unsicherheit deutlich zu, was im ersten Term von Gleichung (4.10) begründet ist. Bei kleiner werdenden Drücken vergrößert sich der Einfluss der als konstant angenommenen Unsicherheit Δk für die Bestimmung der Interferenzstreifenordnungen. Daher erscheint es sinnvoll, die Brechungsindexmessungen eher in hohen Druckbereichen durchzuführen. In diesen werden folgende relative Unsicherheiten erreicht:

$$\text{Argon: } \frac{\Delta A_{Ri}}{A_{Ri}} = \pm 0,10 \%, \quad \text{Neon: } \frac{\Delta A_{Rj}}{A_{Rj}} = \pm 0,12 \%. \quad (4.11)$$

Die Unsicherheiten liegen für Neon etwas höher als für Argon, da für Neon der Absolutwert von A_R kleiner ist und insgesamt weniger Interferenzstreifen entstehen. Die in Tabelle 4.2 berechneten Abweichungen der gemessenen Brechungsvirialkoeffizienten im Vergleich mit Literaturdaten liegen innerhalb dieser maximalen Unsicherheiten.

4.5.2 Diskussion der Einzelabweichungen bei der linearen Regression

Bei der Auswertung der Brechungsindexmessungen mit Gleichung (4.1) resultiert ein mittlerer erster Brechungsvirialkoeffizient. Die Einzelabweichungen der linearen Regression

$$\Delta(n(p)-1) = \frac{n(p)^2 - 1}{n(p)^2 + 2} - \frac{n_{\text{Reg}}(p)^2 - 1}{n_{\text{Reg}}(p)^2 + 2} \quad (4.12)$$

sind nicht nur eine Funktion des Druckes p bzw. der Stoffmengendichte ρ , sondern zugleich auch der Messzeit. Obwohl bei der linearen Regression über die zeitlichen Schwankungen gemittelt wird, sollen sie an dieser Stelle im Detail betrachtet werden.

In Abbildung 4.4 sind für die Brechungsindexmessung 29 an Neon bei 293,15 K die berechneten absoluten Abweichungen $\Delta(n(p)-1)$ (linke Ordinate) als Funktion der Stoffmengendichte ρ dargestellt. Die schwarzen Kästchen entsprechen den im Verlauf der Auswertung ermittelten Interferenzstreifenordnungen. Das Diagramm enthält zusätzlich als schwarze Geraden die Standardabweichung s. d. der linearen Regression, vgl. Tabelle 4.5.

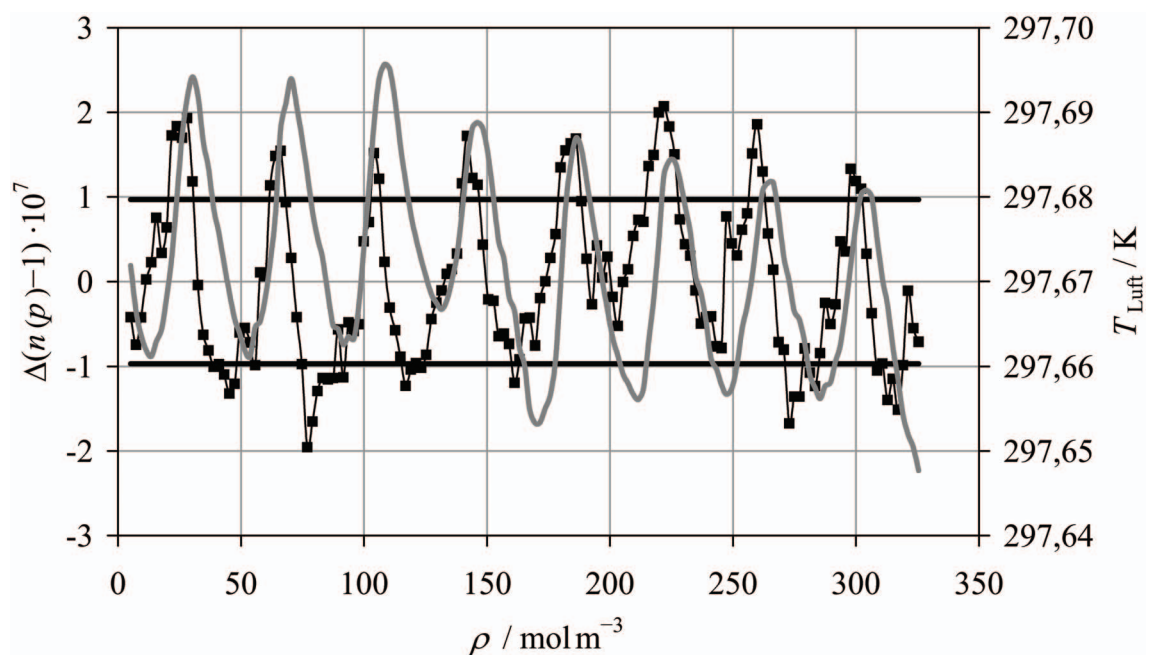


Abbildung 4.4: Absolute Abweichungen sowie Standardabweichung bezüglich der linearen Regression der Messwerte der Brechungsindexmessung 29 an Neon (linke Ordinate) und Lufttemperatur im Tischgehäuse (rechte Ordinate) als Funktion der Stoffmengendichte

Tabelle 4.5: Standardabweichungen für die lineare Regression der Brechungsindexmessungen

Gas	Messreihe	s. d. $\cdot 10^7$
Argon	34	0,81
	35	2,32
	36	1,22
	41	2,30
Neon	27	1,18
	29	0,97
	30	1,05
	45	1,06

Die absoluten Abweichungen in Abbildung 4.4 sind weitgehend durch eine periodische Hintergrundstreifenverschiebung bedingt, welche zu Abweichungen bei der Bestimmung der Minimapositionen in den Interferenzbildern führt. Durch die Schaltpunkte der Klimaanlage im Labor wird eine periodische Schwingung der Raumtemperatur bewirkt, vgl. Abschnitt 3.4.2, die thermische Änderungen im optischen Tisch sowie in den Aufbauten und damit Längenänderungen der Strahlwege der Interferometer hervorruft. Des Weiteren beeinflussen Temperatur-, Druck- und Feuchteänderungen den Brechungsindex der Luft im Gehäuse des optischen Tisches. Diese Einflüsse wirken sich in Abhängigkeit vom Strahlweg unterschiedlich auf die räumlich ausgedehnten Interferometer in den zwei Ebenen des optischen Tisches aus und können nicht explizit erfasst werden. Der vergleichsweise große Effekt von Temperaturschwankungen innerhalb des Gehäuses des optischen Tisches wird durch die zweite in Abbildung 4.4 gezeigte Kurve belegt. Bezogen auf die rechte Ordinate sind die an einer bestimmten Stelle im Gehäuse des optischen Tisches gemessenen Lufttemperaturwerte T_{Luft} dargestellt. Die Abbildung macht deutlich, dass eine gewisse Korrelation zwischen der Lufttemperatur im Gehäuse und den absoluten Abweichungen der Brechungsindizes von der linearen Regression besteht. Ein Zusammenhang zu den gemessenen Daten des Luftdrucksensors konnte bisher nicht ermittelt werden, da der Einfluss der Temperatur um ein Vielfaches größer ist.

Abbildung 4.5 zeigt die relativen Abweichungen (Kästchen) sowie die relative Standardabweichung (Linien), bezogen auf die Messwerte der Brechungsindexmessung 29 an Neon bei 293,15 K, als Funktion der Stoffmengendichte ρ . Es ist eine starke Zunahme dieser Abweichungen mit kleiner werdender Dichte erkennbar, was auch im Falle der relativen Unsicherheit des ersten Brechungsirialkoeffizienten deutlich wurde, vgl. Abbildung 4.3. Die Ursache hierfür liegt in dem gegen null gehenden Wert von $n(p)-1$ bei kleiner werdendem Druck. Aufgrund der relativ großen Temperaturschwankungen der Klimatisierung liegen die relativen Abweichungen bei mittleren und hohen Dichten bei etwa $\pm 0,1\%$. Sie sind damit um eine Ordnung größer als bei Kerl und Häusler [81], welche die gleiche Methode zur Brechungsindexmessung nutzten.

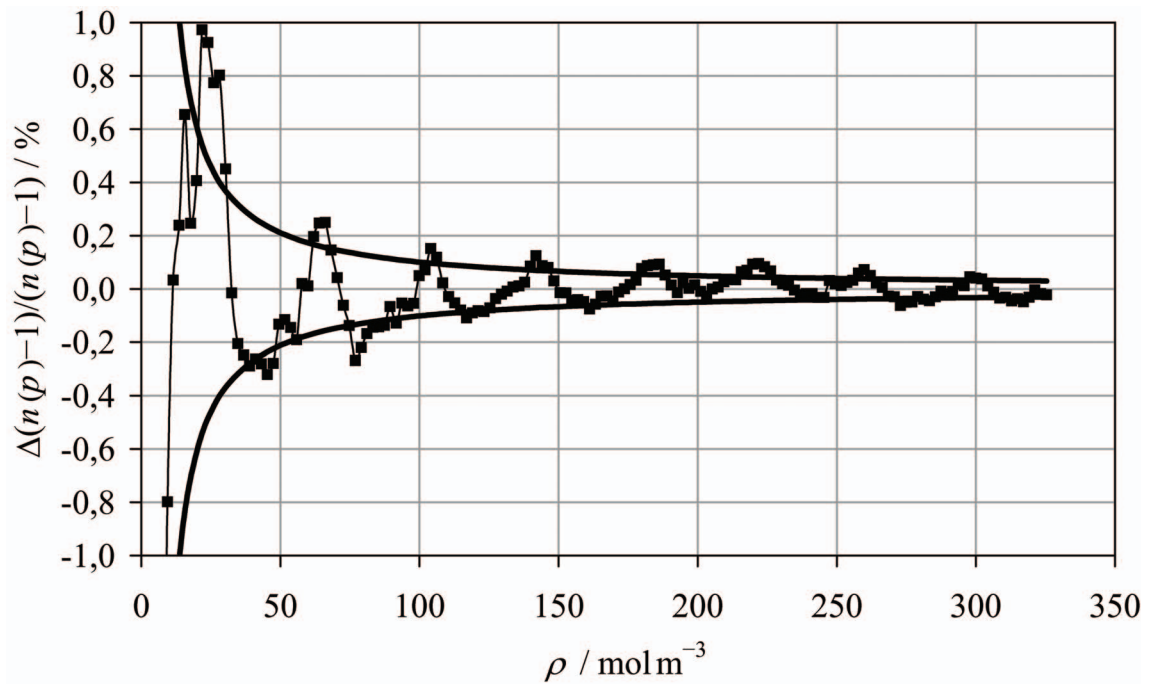


Abbildung 4.5: Relative Abweichungen sowie relative Standardabweichung, bezogen auf die Messwerte der Brechungsindexmessung 29 an Neon, als Funktion der Stoffmengendichte

5 Diffusionsmessungen

5.1 Durchführung der Diffusionsmessungen

Die zur Durchführung der Diffusionsmessungen benötigten Hologramme sind die gleichen, die bereits im Rahmen der Brechungsindexmessungen genutzt wurden, vgl. Anhang B.2. Sie können für Diffusionsmessungen bei verschiedenen Drücken, aber nur bei derselben Temperatur verwendet werden, vgl. Abschnitt 4.2. Für die Diffusionsmessungen ist die Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme erforderlich, wofür Maßstäbe mit einer mm-Teilung genutzt werden, vgl. Abschnitt 3.4.3.2. Die Vorgehensweise ist im Anhang B.3 beschrieben.

Vor der Durchführung einer Diffusionsmessung müssen der Laborraum stabil klimatisiert und das Gehäuse des optischen Tisches geschlossen sein. Zugleich muss gewartet werden, bis das Temperaturgleichgewicht im Tischgehäuse eingestellt ist, um auftretende Hintergrundstreifenverschiebungen möglichst gering zu halten. Die Wartezeit kann zur Evakuierung der Diffusionszelle genutzt werden. Bei Diffusionsmessungen ≤ 1 bar muss auch der Vakuumbehälter (19) evakuiert werden, vgl. Abbildung 3.10. Im Verlauf des Experiments sollten keine elektrischen Geräte ein- oder ausgeschaltet werden.

Vor dem Befüllen der Diffusionszelle wird der Druck in der pneumatischen Dichtung bei geschlossenem Schieber auf 2,5 bar erhöht, um die Dichtwirkung zu erreichen, vgl. Abschnitt 3.3.3. Hierfür wird mit Hilfe der Ventile (16) des Füllkreises für die Dichtung eine Verbindung zur Gasflasche (Gas 2) hergestellt und das Magnetventil (17) mit Hilfe des Umschalters (33) an die Ventilsteuerung angeschlossen. Das Magnetventil wird manuell durch Einstellen einer Spannung zwischen 3,2 und 4 V an der Spannungsquelle (31) geöffnet, bis der Druck von 2,5 bar erreicht ist.

Im nächsten Schritt werden im Programm "Befüllung" mit Hilfe eines Schiebereglers voreingestellte Sollwerte für das Befüllen der Diffusionszelle und der Dichtung ausgewählt, vgl. Anhang C.2. Das Druckausgleichsventil (9) sowie die Ventile (7, 8) zwischen dem Füllkreis für die Zelle und dem Vakuum-Pumpstand werden geschlossen. Nach Starten des Befüllens im Programm werden die Sollwerte der Drücke in Form von Spannungsrampen ausgegeben, vgl. Abschnitt 3.3.3. Dabei werden die Magnetventile mit Hilfe der PID-Regler geöffnet, und die Gase strömen in die Diffusionszelle und die Dichtung. Während des Befüllens treten zwischen den Halbzellen Druckunterschiede von bis zu ± 50 mbar auf, wobei ein Überströmen der Gase über den Schieber durch die pneumatische Dichtung verhindert wird.

Das Programm beendet das Befüllen der Diffusionszelle knapp unter dem eingestellten Sollwert. Dabei wird in beiden Halbzellen nicht exakt der gleiche Enddruck erreicht, weshalb noch ein wenig Gas manuell eingefüllt werden muss. Hierfür werden die Magnetventile mit dem Drehknopf "Man." an den PID-Regelgeräten (28, 29) vorsichtig geöffnet. Nach dem Beenden der Befüllung wird ca. zehn Minuten gewartet, bis die Gase thermostatisiert sind und der Druck stabil ist. Um sicherzustellen, dass in beiden Halbzellen tatsächlich der gleiche Druck vorliegt, wird das Druckausgleichsventil (9) geöff-

net. Anschließend werden die sich innerhalb des Thermostatisiergehäuses befindenden Membranventile (12, 13) geschlossen, um eine Diffusion über das Verbindungsrohr auszuschließen.

Im nächsten Schritt wird in der Menüleiste des Messprogramms zu "Bildaufnahme" gewechselt, vgl. Anhang C.3, wobei die kontinuierliche Aufnahme von Einzelbildern automatisch startet. Im Unterschied zu den Brechungsindexmessungen ist es vor jeder Diffusionsmessung unbedingt erforderlich, korrekte Nullfelder für die holografischen Interferometer beider Halbzellen einzustellen, wobei das im linken Bereich von Abbildung B.6 dargestellte Intensitätsprofil in vertikaler Richtung beobachtet wird. Dabei wird, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, ein helles Nullfeld verwendet.

Im Hinblick auf die Intervalle der Temperaturmessung und Bildspeicherung sind keine Einstellungen erforderlich, da für die Diffusionsmessungen voreingestellte Werte im Programm hinterlegt sind, die in Abhängigkeit vom Druck in der Diffusionszelle geladen werden, sobald die Messung gestartet wird. Bei Drücken von 1 und 2 bar wird alle zwei Sekunden die nächste Temperaturmessstelle ausgelesen, während alle vier Sekunden ein Bild gespeichert wird. Bei Drücken von 5 und 10 bar werden aufgrund der langsameren Diffusion doppelt so lange Intervalle genutzt. Als Folge des mit der Zeit exponentiell abklingenden Konzentrationsgradienten, vgl. Abschnitt 2.2.3, wird die fortschreitende Diffusion immer langsamer, wodurch auch die Änderungen von Bild zu Bild immer kleiner werden. Daher ist ein Algorithmus programmiert, der die Intervalle zum Ende der Diffusion hin weiter vergrößert.

Anschließend muss der Druck in der pneumatischen Dichtung unter den Druck in der Diffusionszelle abgesenkt werden, um den Schieber öffnen zu können. Hierfür wird die Dichtung mit Hilfe der Ventile (16) von der Gasflasche getrennt und entweder mit der Umgebung oder dem Vakuumbehälter (19) verbunden, vgl. Abbildung 3.10. Der Druck in der Diffusionszelle, bei dem die Einstellung des Nullfeldes erfolgte, wird vor dem Ablassen der Dichtung vom Programm gespeichert. Das Magnetventil (17) wird mit Hilfe eines Schalters im Programm "Bildaufnahme" geöffnet. Ist der Dichtungsdruck unter den Zellendruck gefallen, wird das Ventil durch eine erneute Betätigung des Schalters geschlossen. Daraufhin öffnet der Schieber automatisch und die Aufzeichnung der Interferenzbilder wird vom Programm gestartet. Wie bei den Brechungsindexmessungen werden zu jedem Bild die Aufnahmezeit, die Temperaturen in der Diffusionszelle und im Gehäuse des optischen Tisches, der Druck in der Diffusionszelle und der Luftdruck in der Textdatei "Bilder_JJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" gespeichert.

Durch das Absenken des Druckes in der pneumatischen Dichtung verringert sich deren Volumen, vgl. Abbildung 3.5, woraus eine Druckabsenkung in der Diffusionszelle und damit eine Verschiebung des Nullfeldes resultieren. Die Druckabsenkung beträgt für die Messungen bei 1 bar nur 1 mbar, bei 10 bar Zellendruck jedoch ca. 20 mbar. Um diesen Druckabfall zu kompensieren, wird die Dichtung nach dem Öffnen des Schiebers wieder auf den ursprünglichen Druck vor dem Ablassen aufgeblasen. Hierfür wird das entsprechende Ventil (16) zur Umgebung oder zum Vakuumbehälter geschlossen, während das Ventil zur Gasflasche geöffnet wird. Anschließend wird das Magnetventil (17) durch manuelles Einstellen einer Spannung von 4 V an der Spannungsquelle (31) geöffnet, bis der ursprüngliche Dichtungsdruck erreicht ist. Für die erforderlichen Handgriffe

steht nicht viel Zeit zur Verfügung, denn im Fall der Messungen bei 1 bar erreicht die Diffusionsfront schon nach ca. 40 s die Messbereiche. Dabei bewegen sich die Interferenzstreifen aufeinanderfolgender Bilder, aufgenommen für die untere Halbzelle, von oben nach unten; für die obere umgekehrt.

Die Diffusionsmessung wird vom Programm automatisch gestoppt, sobald eine reduzierte Zeit von $t/\tau = 4$ erreicht wird, vgl. Abbildung 2.14 bis Abbildung 2.16. Dann werden der Druck in der pneumatischen Dichtung gesenkt und der Schieber geschlossen. Gegebenenfalls wird die unter Überdruck stehende Gasmischung aus der Diffusionszelle in die Umgebung abgelassen. Danach wird die Diffusionszelle erneut evakuiert.

5.2 Auswertung der Diffusionsmessungen

5.2.1 Druckvirialkoeffizienten für die Auswertung

Zur Berechnung der realen Gasdichten von Argon und Neon werden die Druckvirialkoeffizienten der reinen Gase und der Gasmischung benötigt. Neben experimentellen Daten des Schrifttums können auch theoretisch berechnete Werte genutzt werden. Für letztere sind die Wechselwirkungsenergien zwischen den Gasatomen durch quantenchemische *ab initio* Rechnungen zu ermitteln. Aus den daraus abgeleiteten Potenzialfunktionen können mit Hilfe der statistischen Mechanik und der kinetischen Gastheorie verdünnter Gase die thermophysikalischen Eigenschaften der reinen Gase und ihrer Mischungen in weiten Temperaturbereichen mit sehr geringen Unsicherheiten berechnet werden.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden die derzeit genauesten Potenzialfunktionen und mit diesen dann hochpräzise Werte für die thermophysikalischen Eigenschaften von Argon [101, 102] und Neon [103, 104] ermittelt. In Tabelle 5.1 sind für einen begrenzten Temperaturbereich Werte für die zweiten und dritten Druckvirialkoeffizienten von Argon und Neon angegeben, die von Bich *et al.* [102, 104] berechnet wurden und in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Um den gleichfalls benötigten zweiten gemischten Druckvirialkoeffizienten B_{ij} für Argon-Neon zu erhalten, wurde in unserer Gruppe eine Potenzialfunktion für die Wechselwirkung zwischen Argon und Neon entwickelt [105]. Dies ist insofern für die vorliegende Arbeit von großer Bedeutung, da damit auch konzentrations- und temperaturabhängige binäre Diffusionskoeffizienten berechnet wurden, mit denen die erhaltenen experimentellen Daten verglichen werden, vgl. Abschnitt 5.3.3.

Die dritten gemischten Druckvirialkoeffizienten werden wie folgt abgeschätzt:

$$C_{ijj} = \sqrt[3]{C_{iii}C_{jjj}^2}, \quad C_{iij} = \sqrt[3]{C_{iii}^2C_{jjj}}. \quad (5.1)$$

Die Stoffmengendichte ρ der Gasmischung kann aus Gleichung (2.48) unter Nutzung folgender Beziehungen in Abhängigkeit vom Molenbruch ermittelt werden:

$$\begin{aligned}
B_{\text{mix}} &= B_{ii}x_i^2 + 2B_{ij}x_ix_j + B_{jj}x_j^2, \\
C_{\text{mix}} &= C_{iii}x_i^3 + 3C_{ijj}x_i^2x_j + 3C_{jji}x_ix_j^2 + C_{jjj}x_j^3.
\end{aligned}
\tag{5.2}$$

Tabelle 5.1: Druckvirialkoeffizienten von Argon [102] und Neon [104] sowie zweite gemischte Druckvirialkoeffizienten für Argon-Neon [105]

	Argon		Neon		Argon-Neon
$T /$ K	$B_{ii} /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$C_{iii} /$ $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2}$	$B_{jj} /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$C_{jjj} /$ $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2}$	$B_{ij} /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
283,15	-18,795	1102,6	11,207	214,24	9,9644
293,15	-16,590	1071,4	11,427	212,99	10,582
303,15	-14,556	1043,0	11,628	211,77	11,152
313,15	-12,674	1017,5	11,813	210,57	11,677
323,15	-10,929	994,93	11,982	209,38	12,164
333,15	-9,3062	974,63	12,138	208,22	12,615
343,15	-7,7941	956,31	12,281	207,08	13,034
353,15	-6,3820	939,74	12,413	205,95	13,424

5.2.2 Auswertung der Interferenzstreifenmuster

Die während der Messung gespeicherten Interferenzbilder werden zunächst im Windows[®]-Explorer gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Dann wird das Programm "Intensitätsprofile und Kalibrierung" gestartet, vgl. Anhang C.4. Das erste aufgezeichnete Bild mit dem Dateinamen "Bild0.bmp" wird geladen und dessen Intensitätsprofil bestimmt. Dabei wird für den Bildausschnitt die gesamte Bildhöhe ausgewählt, und die Seiten werden durch die 20 mm breite Diffusionszelle begrenzt, vgl. Abbildung 5.1 (links). Nach Laden der Datei "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" werden die Intensitätsprofile automatisiert für alle gespeicherten Bilder ermittelt und in der Datei "Profile.txt" gespeichert.

Zur Bestimmung der Minima in den Intensitätsprofilen der aufgezeichneten Bilder werden die Dateien "Profile.txt" und "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" im Programm "Auswertung" geladen, vgl. Anhang C.5. Das Intensitätsprofil eines Bildes ist in Abbildung 5.1 (rechts) als rote Kurve dargestellt. Mit Hilfe einer Schnittgeraden (hellblaue Linie) werden diejenigen Pixelwerte ausgewählt, an deren Intensitätswerte Polynome dritter Ordnung (gelb) angepasst werden. Im Verlauf der Auswertung werden die Minimapositionen der Intensitätsprofile (grüne Geraden) bestimmt. Den ermittelten Intensitätsminima aller Bilder werden Interferenzstreifenordnungen zugeordnet, wobei das erste Minimum der Interferenzstreifenordnung $k_{\text{mix}}(z,t) = 0$ entspricht, vgl. Gleichungen (2.51). Aus den Pixelwerten der Minima werden mit Hilfe der Kalibrierdaten, vgl. Anhang B.3, absolute Streifenpositionen bezüglich der Scherebene berechnet. Schließlich werden die Streifenpositionen, die für den gleichen Interferenzstreifen in verschiedenen Bildern erhalten werden, als Funktion der Zeit mit einem Polynom drit-

ten Grades ausgeglichen, vgl. Anhang C.5. Den ermittelten Interferenzstreifenordnungen einschließlich ihrer Orte werden Werte für Zeit (Aufnahmezeit der Bilder), Temperatur in der Diffusionszelle und im Labor, Druck in der Diffusionszelle und Luftdruck zugeordnet. Die Informationen werden in der Datei "Werte.txt" gespeichert.

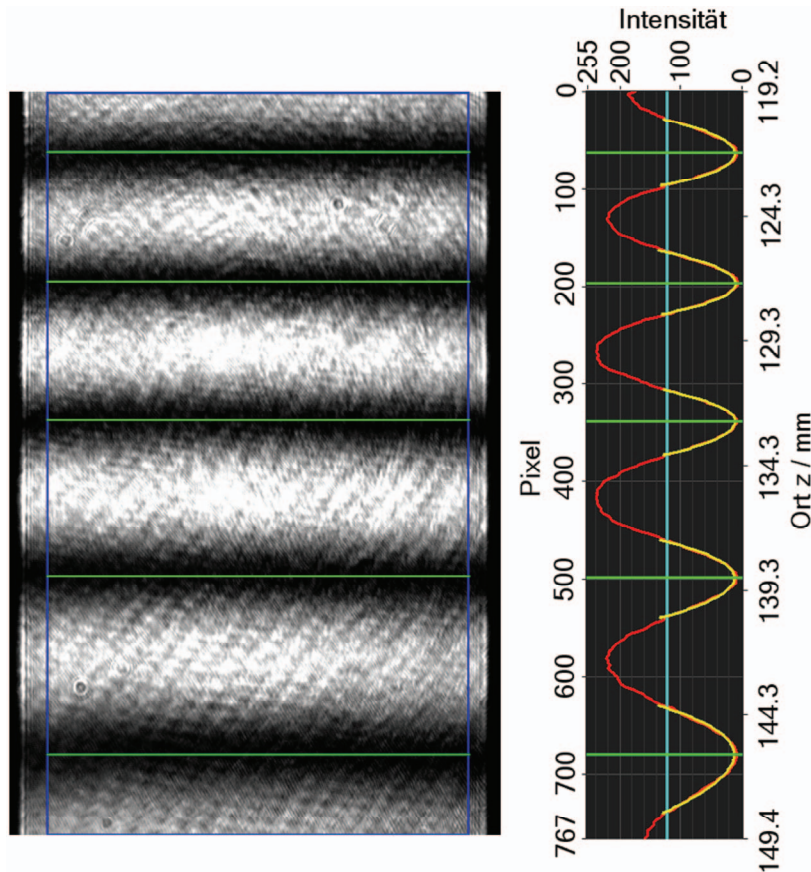


Abbildung 5.1: Interferenzstreifenmuster während einer Diffusionsmessung mit ermitteltem Intensitätsprofil sowie den Intensitätsminima

Einige Interferenzbilder, die mit dem unteren optischen System während der Messungen an Ar-Ne bei 293,15 K und den Drücken 1, 2, 5 und 10 bar aufgenommen wurden, sind im Anhang B.4 für verschiedene Diffusionszeiten dargestellt. Durch die gaußförmige Grundintensität von Objekt- und Referenzstrahl, vgl. Abbildung 3.15 und Abbildung B.5, resultiert eine leichte Verschiebung der Streifenpositionen in Richtung der Bildmitte. Mittels der sogenannten Shading-Korrektur kann eine Normalisierung der Intensität der Interferenzbilder durchgeführt werden, wofür Osten [106] folgenden Ansatz vorschlug:

$$I_N(z) = 128 \frac{I(z)}{I_0(z)}. \quad (5.3)$$

Hierin sind $I_N(z)$ die normalisierte Intensität, $I(z)$ die Intensität der Interferenzbilder und $I_0(z)$ die Grundintensität, welche in dem hier betrachteten Fall der Intensitätsverteilung des Nullfeldes entspricht. Die Korrektur wurde versuchsweise bei der Auswertung der Interferenzbilder einer Diffusionsmessung angewendet. Dabei resultierten an den Bild-

rändern Korrekturen von ca. $\pm 0,05$ mm für den Streifenort z . Diese geringen Werte ergeben sich aus dem recht flachen Verlauf der Grundintensität. Wie aus der Analyse der Unsicherheiten der Diffusionsmessungen ersichtlich ist, vgl. Abschnitt 5.4, haben Unsicherheiten Δz nur zu Beginn der Diffusion einen merklichen Einfluss. Die sehr aufwendige Normalisierung der Intensität der Interferenzstreifenmuster wurde daher bei der Auswertung der Diffusionsmessungen nicht berücksichtigt.

5.2.3 Festlegung des Anfangszustandes

Die Berechnung der Konzentrationen und der binären Diffusionskoeffizienten aus den Messwerten erfolgt mit einem in Mathcad[®] geschriebenen Programm. Hierbei wird für jede Diffusionsmessung eine "*.xmcd" Datei angelegt, in die zunächst die Datei "Werte.txt" eingelesen wird.

Der Anfangszustand der Messung ist durch die Temperatur T_0 und einen Druck p_0 in der Diffusionszelle charakterisiert. Für T_0 wird der Messwert zum Zeitpunkt des ersten registrierten Interferenzstreifens verwendet. Während der Messung ändert sich die Temperatur der thermostatisierten Diffusionszelle um weniger als $\pm 0,01$ K. Der Druck p_0 entspricht dem Wert vor dem Absenken des Druckes in der pneumatischen Dichtung, bei dem auch die Einstellung des Nullfeldes vorgenommen wurde. Dieser Wert ist in der Kopfzeile der Datei "Werte.txt" gespeichert.

Die Dichten ρ_{i0} und ρ_{j0} werden aus Gleichung (2.39) iterativ ermittelt. Mit den Gleichungen (2.52) werden die Brechungsindizes n_{i0} und n_{j0} der reinen Gase für den Anfangszustand der Diffusionsmessung berechnet. Dabei werden die aus den Brechungsindexmessungen bestimmten ersten Brechungsvirialkoeffizienten A_{Ri} und A_{Rj} eingesetzt, vgl. Tabelle 4.2.

5.2.4 Dynamische Druckänderung

Der während des Diffusionsexperiments gemessene Druck $p(t)$ setzt sich aus dem Anfangsdruck p_0 und einer dynamischen Druckänderung $\Delta p(t)$ zusammen, vgl. auch Gleichung (2.33):

$$p(t) = p_0 + \Delta p(t). \quad (5.4)$$

Da bei der in dieser Arbeit verwendeten Diffusionszelle Sorptionseffekte auszuschließen sind, vgl. Abschnitt 2.2.4.3, sollte die dynamische Druckänderung $\Delta p(t)$ allein durch den Mischungsvolumeneffekt realer Gase $\Delta p_M(t)$ verursacht werden:

$$p(t) = p_0 + \Delta p_M(t). \quad (5.5)$$

Für die Diffusionsmessungen bei 293,15 K und den Drücken 1, 2, 5 und 10 bar werden in Abbildung 5.2 die nach den Gleichungen (2.31) und (2.32) berechneten Druckänderungen $\Delta p_M(t)$ mit den gemessenen $\Delta p(t)$ verglichen. Zur Ermittlung von τ , vgl. Gleichung (2.33), werden die Druckänderungen $\Delta p(t)$ mit den gemessenen $\Delta p(t)$ verglichen.

chung (2.19), wurde der mittlere Diffusionskoeffizient der jeweiligen Messung eingesetzt.

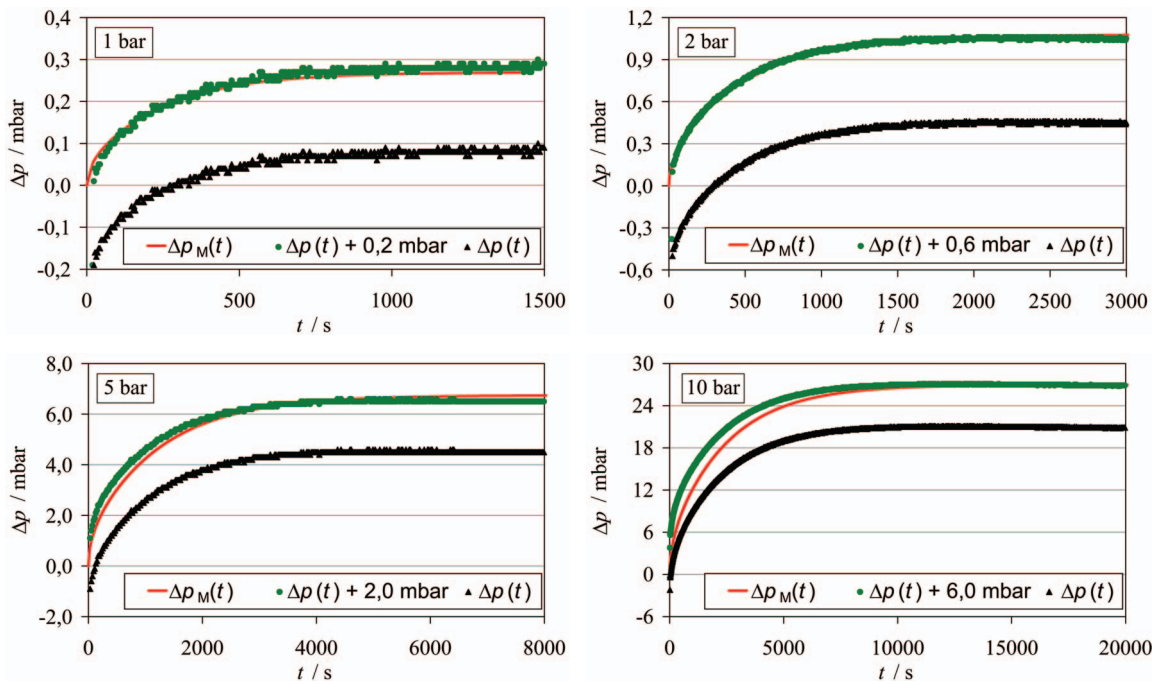


Abbildung 5.2: Dynamische Druckänderung während der Diffusionsmessungen

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass die dynamische Druckänderung nach einer gewissen Diffusionszeit einen Grenzwert erreicht, was dadurch verursacht wird, dass die Funktion $f^{(1)}(t)$ dem Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty} f^{(1)}(t) = \pi^2/16$ zustrebt, vgl. Gleichung (2.32). Die Größe der Druckerhöhung ist dem Quadrat des Absolutdruckes p_0 proportional, vgl. Gleichung (2.31). Insgesamt liegen die gemessenen Druckänderungen $\Delta p(t)$ systematisch tiefer als die berechneten $\Delta p_M(t)$. Wenn die Druckunterschiede, die für große Diffusionszeiten deutlich ablesbar sind, zur Korrektur verwendet werden, wird eine sehr gute Übereinstimmung der zeitlichen Verläufe erreicht, wie die verschobenen experimentellen Kurven in den Diagrammen zeigen. Die Druckverluste sind auf die Vorgehensweise bei der Durchführung der Diffusionsmessungen zurückzuführen. Vor dem Öffnen des Schiebers wird der Druck in der pneumatischen Dichtung unter den Zellendruck abgesenkt, wodurch in der Diffusionszelle, aufgrund der eintretenden Volumenvergrößerung, eine erhebliche Druckabsenkung von 1 mbar (bei 1 bar Zellendruck) bis 20 mbar (bei 10 bar Zellendruck) eintritt. Durch das Wiederbefüllen der Dichtung nach dem Öffnen des Schiebers wird diese Druckabsenkung jedoch nur teilweise kompensiert. Der gemessene Druck $p(t)$ in der Diffusionszelle ist zu Beginn der Messungen kleiner als p_0 , was negativen $\Delta p(t)$ -Werten entspricht, vgl. Abbildung 5.2. Dieser Druckverlust lässt sich aufgrund der Konstruktion der Diffusionszelle nicht vermeiden und wird bei der Beurteilung der Unsicherheiten der Messungen berücksichtigt, vgl. Abschnitt 5.4. Die Druckverluste sind im Verhältnis zu den jeweiligen Zellendrücken sehr gering: 0,02 % bei 1 bar Zellendruck bis 0,06 % bei 10 bar Zellendruck, vgl. Tabelle 5.5.

5.2.5 Ermittlung der Stoffmengendichte

Zur Bestimmung der Stoffmengendichte wird der Brechungsindex $n_{\text{mix}}(z,t)$ der Mischung nach den Gleichungen (2.51) für jeden während des Diffusionsexperiments registrierten Interferenzstreifen $k_{\text{mix}}(z,t)$ berechnet. Die Gleichungen (2.47) und (2.49) bilden ein nichtlineares Gleichungssystem, woraus $\rho_i(z,t)$ und $\rho_j(z,t)$ iterativ ermittelt werden. Für Druck und Temperatur werden die während des Diffusionsexperiments für jeden Interferenzstreifen gemessenen Werte $p(t)$, vgl. Abschnitt 2.2.4.3, und $T(t)$ eingesetzt. Abbildung 5.3 veranschaulicht die resultierenden Werte für den Molenbruch

$$x_i(z,t) = \frac{\rho_i(z,t)}{\rho_i(z,t) + \rho_j(z,t)} \quad (5.6)$$

als Funktion der Zeit für eine Diffusionsmessung bei 2 bar und 293,15 K.

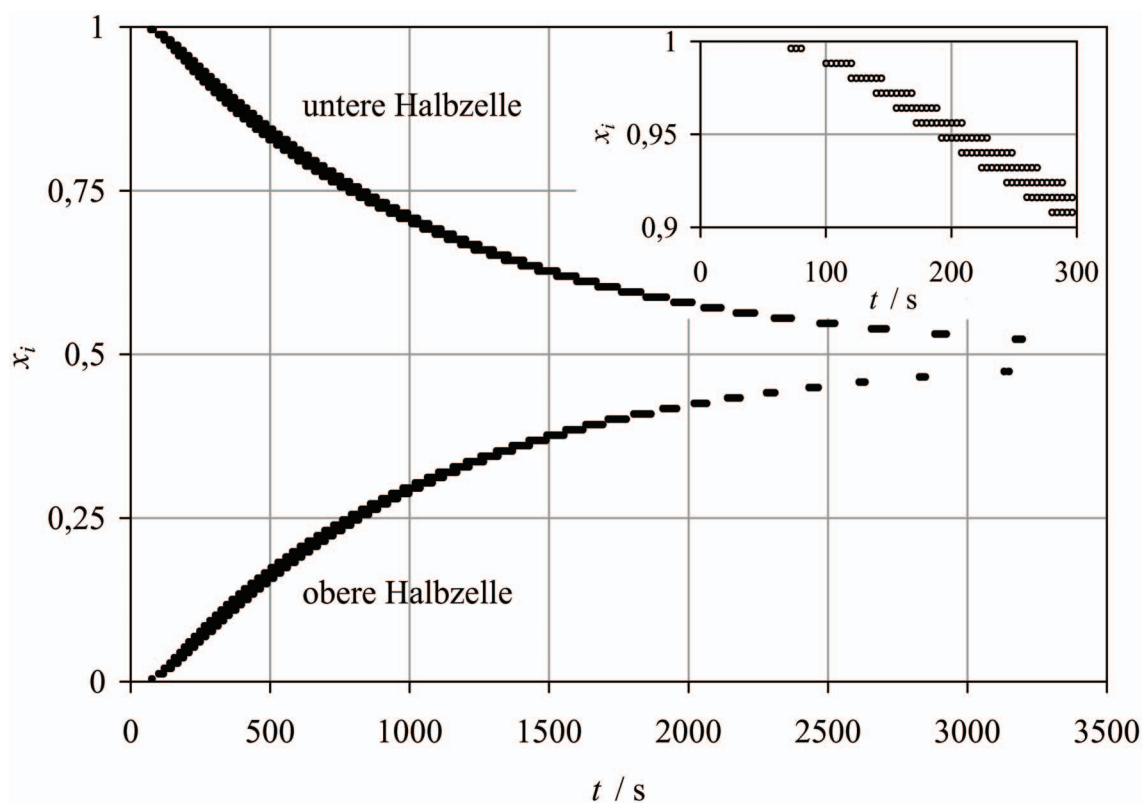


Abbildung 5.3: Molenbruch $x_i(z,t)$ der schweren Komponente Argon für eine Diffusionsmessung bei 2 bar und 293,15 K als Funktion der Zeit t

Die Darstellung, die weitgehend Abbildung 2.16 entspricht, zeigt aufgrund der Auswertung eines örtlichen Bereiches mehrere Werte für einen Molenbruch. Ein betrachteter Interferenzstreifen, der einem bestimmten Molenbruch entspricht, ändert mit fortschreitender Zeit seinen Ort z in den nacheinander aufgezeichneten Bildern. In Abbildung 5.3 ist mit Fortschreiten der Diffusion (ab ca. 1500 s) ein deutlicher Unterschied in den Änderungen des Molenbruchs von Argon für die beiden Halbzellen erkennbar. Dieses ist im Wesentlichen auf die Brechungsindexmessungen in der oberen Halbzelle zurückzuführen, die systematisch von denen in der unteren Halbzelle abweichen, vgl. Abschnitt

4.4. Die unterschiedlichen Messwerte für die beiden Halbzellen können aber auch durch eine Hintergrundstreifenverschiebung beeinflusst sein, welche durch zeitliche Instabilitäten der Interferometer hervorgerufen wird und sich in beiden Messebenen der holografischen Interferometer verschieden auswirken kann. Diese Effekte werden in Abschnitt 5.3.1 weiter diskutiert.

5.2.6 Ermittlung des binären Diffusionskoeffizienten und Normierung

Zur Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} wird die Zeit τ iterativ aus der idealen Diffusionsgleichung berechnet, vgl. Gleichung (2.21). Dabei wird die aus dem Diffusionsexperiment für jeden registrierten Interferenzstreifen ermittelte Konzentration $\rho_i(z,t)$ mit den zugehörigen Werten für Ort z und Zeit t eingesetzt. Die Stoffmengendichte ρ_{iu} entspricht der Dichte ρ_{i0} im Anfangszustand der Diffusionsmessung, vgl. zweite Gleichung (2.14). Schließlich werden die konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_{ij}(\rho_i)$ aus der umgestellten Gleichung (2.19) ermittelt.

Um die bei unterschiedlichen Drücken gemessenen Diffusionskoeffizienten miteinander vergleichbar zu machen, ist eine Normierung sinnvoll. In der Literatur wird zumeist das Produkt $D_{ij}p$ gebildet. Dieses ist prinzipiell nicht vollständig druckunabhängig, da im Verlauf eines Diffusionsexperiments eine Änderung des Druckes als Folge der Mischung realer Gase eintritt, vgl. Abschnitt 5.2.4. Erst die Multiplikation von D_{ij} mit der Gesamtdichte $\rho(z,t) = \rho_i(z,t) + \rho_j(z,t)$ führt zu einer sinnvollen Normierung, da während der Messung $\rho(z,t)$ in der Diffusionszelle konstant ist. Darüber hinaus führt die kinetische Theorie der Gase zu Beziehungen, in denen die Transporteigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte formuliert werden. Das gilt auch für das Produkt $D_{ij}\rho$, vgl. Abschnitt 5.3.3, sodass diese Normierung in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wird.

5.3 Ergebnisse und Literaturvergleich

5.3.1 Primärergebnisse und Korrekturen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Diffusionsmessungen an Argon-Neon-Mischungen bei 293,15 K und den Drücken 1, 2, 5 und 10 bar durchgeführt. Damit sollte die Leistungsfähigkeit der Messanlage nachgewiesen und gleichzeitig die Molenbruch- und Druck- bzw. Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten untersucht werden.

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten führten, abgesehen von einer ersten Messreihe bei 313,15 K und 10 bar, nur zu teilweise befriedigenden Ergebnissen, da Probleme mit der pneumatischen Dichtung auftraten. Durch eine Ablösung des Klebstoffes an der Unterseite der Dichtung, vgl. Abbildung 3.5, zog sich diese nach dem Befüllen der Diffusionszelle und der Absenkung des Dichtungsdruckes

nicht in die Nut zurück, sodass ein vollständiges Öffnen des Schiebers verhindert wurde. Die Querschnittsverengung im Bereich des Schiebers verlangsamte die Diffusion, was in deutlich niedrigeren Werten für den Diffusionskoeffizienten resultierte. Um die genannte Ursache für die offensichtlich fehlerhaften Resultate zu finden, musste die Diffusionszelle zerlegt werden. Dazu war es erforderlich, auch Großteile der optischen Systeme, die Befüllsysteme und die Thermostatisierung abzubauen. Der mit einem erheblichen Zeitaufwand verbundene Wiederaufbau der Diffusionsmessanlage und ihre Justierung konnten innerhalb der begrenzten Laufzeit des DFG-Projektes nicht mehr realisiert werden.

Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.8 veranschaulichen unkorrigierte (schwarze Symbole) sowie korrigierte (rote und grüne Symbole) Werte des Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ für die Messungen bei 293,15 K und 313,15 K als Funktion des Molenbruches x_{Ar} . Für nahezu jeden Molenbruch resultieren mehrere Werte für den Diffusionskoeffizienten. Diese werden aus aufeinanderfolgenden Bildern ermittelt, in denen ein betrachteter Interferenzstreifen seine jeweilige Position in Abhängigkeit von der Zeit ändert. Bei niedrigen Drücken ist die Streuung dieser Messpunkte besonders groß. Die Ursache hierfür liegt im geringeren Brechungsindexunterschied der reinen Gase, vgl. Abbildung 4.2, woraus bei kleinen Drücken insgesamt weniger Interferenzstreifen bzw. Messpunkte, vgl. Anhang B.4, und damit eine größere Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung resultieren. Wegen der geringen Konzentrationsgradienten zu Beginn ($x_{\text{Ar}} = 1$; $x_{\text{Ar}} = 0$) und zum Ende der Diffusion ($x_{\text{Ar}} = 0,5$) ist die Konzentrationsbestimmung in diesen Abschnitten der Messung sehr ungenau, was zu größeren Abweichungen führt. Eine detaillierte Analyse der Messunsicherheiten folgt in Abschnitt 5.4.

Die im Rahmen der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Auswertung der Diffusionsmessungen erhaltenen Primärergebnisse der Diffusionskoeffizienten werden hinsichtlich der Startzeit der Diffusion (Δt) korrigiert (rote Symbole). Die Werte für die obere Halbzelle werden zusätzlich aufgrund der fehlerhaften Brechungsindexmessung (ΔA_{R}) korrigiert (grüne Symbole).

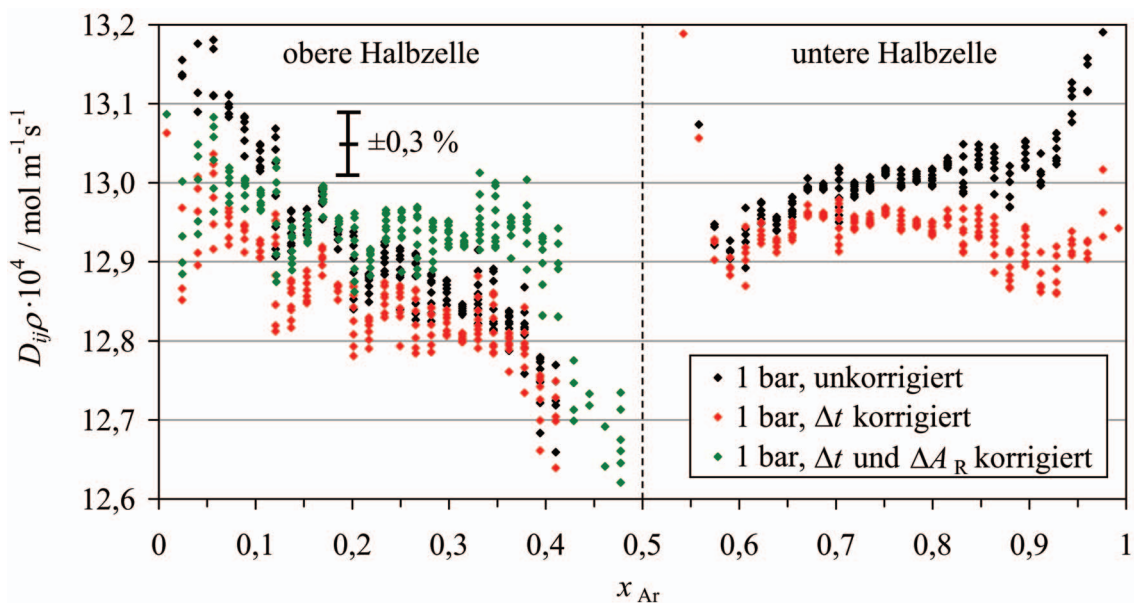
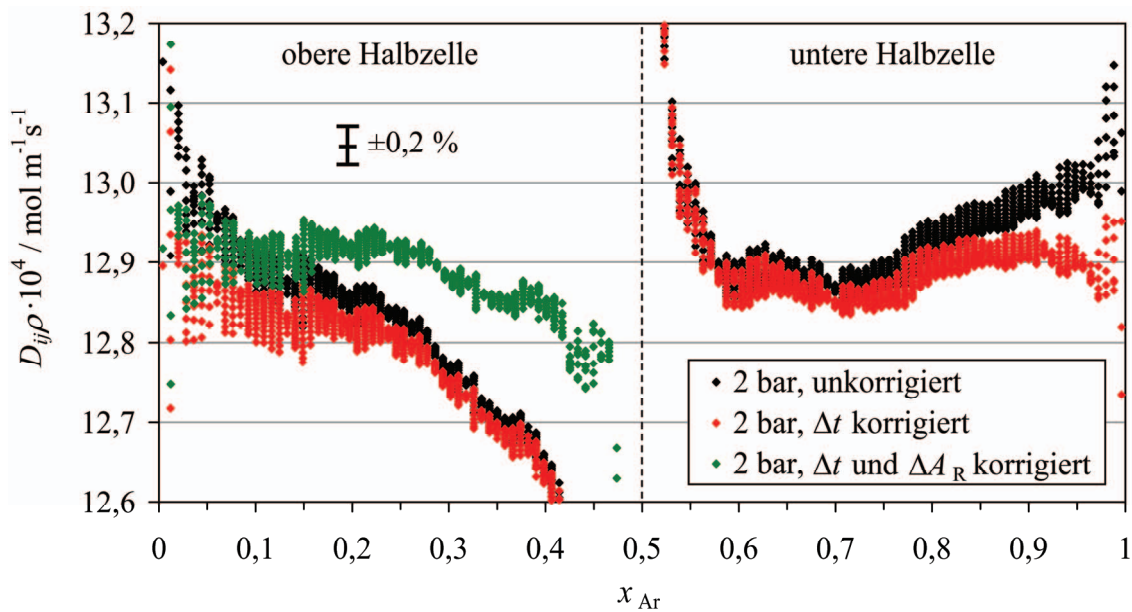
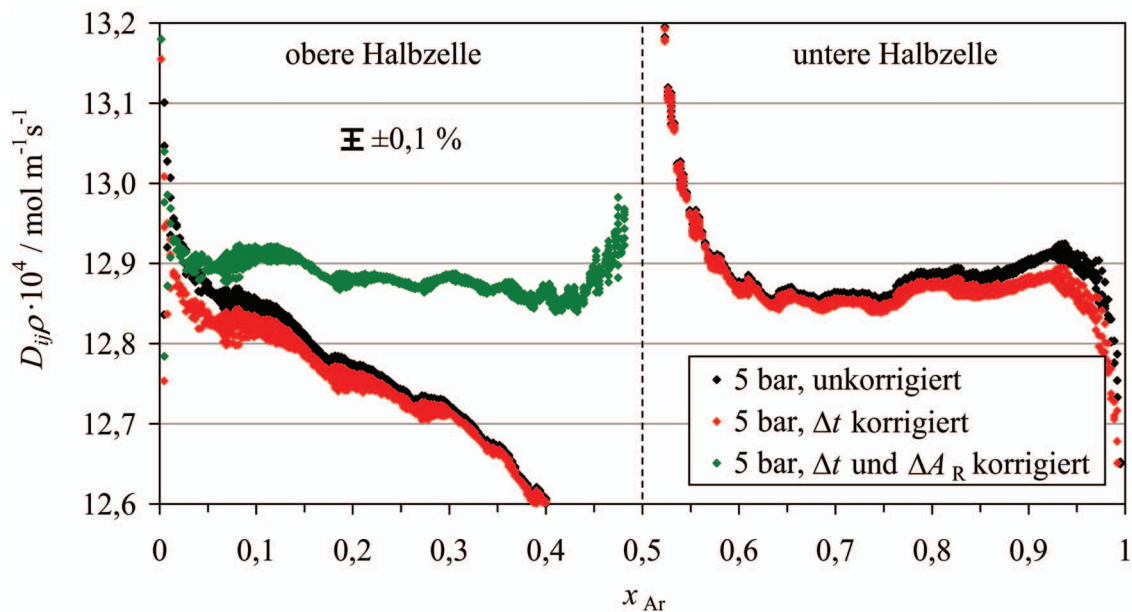


Abbildung 5.4: Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 1 bar und 293,15 K

Abbildung 5.5: Diffusionskoeffizienten $D_{ij\rho}$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 2 bar und 293,15 KAbbildung 5.6: Diffusionskoeffizienten $D_{ij\rho}$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 5 bar und 293,15 K

Die Festlegung der Startzeit der Diffusion ist für die korrekte Ermittlung der Diffusionskoeffizienten, insbesondere bei kurzen Diffusionszeiten, von Bedeutung, vgl. auch Abschnitt 3.1.1.3. Als Startzeit wird die Zeit im Messprogramm gespeichert, zu der der Schieber die offene Position erreicht hat. Für die Öffnung des Schiebers benötigt der Schrittmotor ca. zwei Sekunden, vgl. Anhang C.1, in denen die Diffusion bereits über den teilweise geöffneten Schieber abläuft. Damit ergibt sich eine additive Korrektur, wofür empirisch der Wert $\Delta t = 1,5$ s ermittelt wurde. Der Einfluss dieser als konstant anzunehmenden Korrektur wird mit Vergrößerung der Diffusionszeit immer kleiner, was auch bei der Analyse der Messunsicherheiten in Abschnitt 5.4 gezeigt wird. In Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.8 wird dies sowohl innerhalb einer Messreihe als auch mit zunehmendem Druck in der Diffusionszelle deutlich.

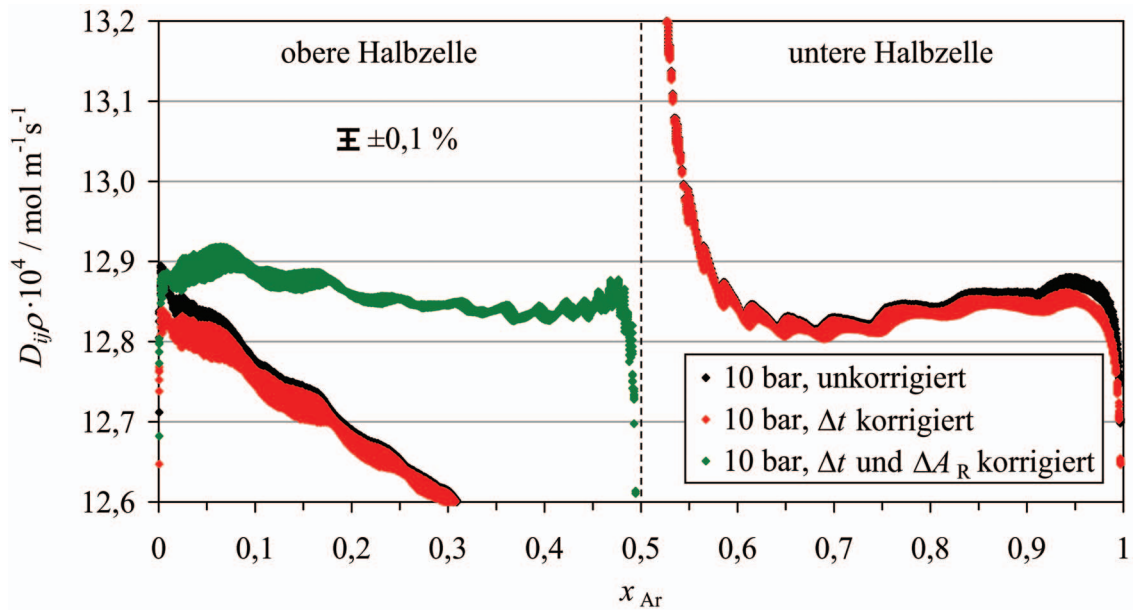


Abbildung 5.7: Diffusionskoeffizienten $D_{ij\rho}$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 10 bar und 293,15 K

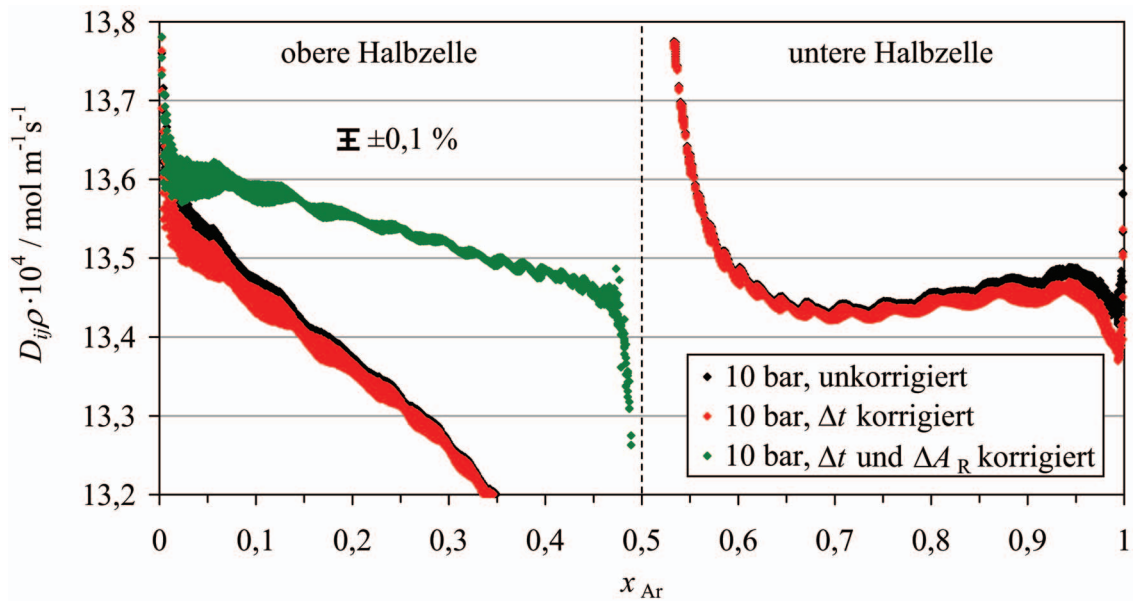


Abbildung 5.8: Diffusionskoeffizienten $D_{ij\rho}$ als Funktion des Molenbruches x_{Ar} bei 10 bar und 313,15 K

Im Hinblick auf die Resultate der Messungen in der oberen Halbzelle ist neben der Korrektur für die Startzeit der Diffusion die Problematik der um $-0,5\%$ abweichenden Brechungsindexmessungen für die reinen Gase zu berücksichtigen, worauf in Abschnitt 4.4 hingewiesen wurde. Der Brechungsindex n_{mix} der Mischung in der oberen Halbzelle ergibt sich aus folgender Beziehung, vgl. auch zweite Gleichung (2.51):

$$n_{\text{mix}}(z, t) = n_{j0} + \left(k_{\text{mix}}(z, t) + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda}{l}. \quad (5.7)$$

In Analogie zu den reinen Gasen ist auch für die Brechungsindexmessungen an der Gasmischung während der Diffusion mit systematischen Abweichungen zu rechnen. Dies führt zu einer fehlerhaften Bestimmung der Stoffmengendichte, vgl. Abschnitt 5.2.5, und zu einer zu großen negativen Molenbruchabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, vgl. Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.8. Da eine Verkürzung der Länge l der Diffusionszelle in Gleichung (5.7) physikalisch unsinnig ist, werden die Abweichungen im Brechungsindex der Mischung über eine Korrektur der ersten Brechungsvirialkoeffizienten der reinen Gase berücksichtigt. Dabei zeigte sich, dass nicht einfach die um $-0,5\%$ tiefer liegenden Werte für A_{Ri} und A_{Rj} in den Gleichungen (2.47) und (2.52) verwendet werden konnten. Vielmehr wurde empirisch eine Korrektur ΔA_R in Abhängigkeit vom Druck in der Diffusionszelle ermittelt, vgl. Abbildung 5.9. ΔA_R vergrößert sich mit steigendem Druck, d. h. mit steigender Anzahl der auftretenden Interferenzstreifen k_{mix} , von $-0,5\%$ auf $-1,3\%$. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die ΔA_R -Charakteristik der Messungen in der oberen Halbzelle weiterer Untersuchungen bedarf und dass diese Problematik möglicherweise bereits beim erforderlichen Neuaufbau des holografischen Interferometers geklärt wird.

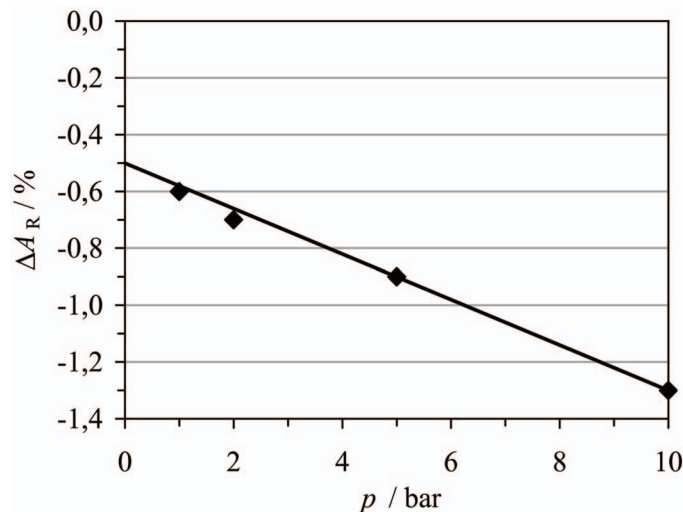


Abbildung 5.9: Korrektur ΔA_R der ersten Brechungsvirialkoeffizienten für die Messungen in der oberen Halbzelle als Funktion des Druckes p in der Diffusionszelle

Auch nach den beschriebenen Korrekturen der primären Messergebnisse weisen die Werte des Diffusionskoeffizienten für einen betrachteten Molenbruch noch Streuungen auf, die weitgehend auf die Unsicherheit bei der Bestimmung der Minimapositionen in den verschiedenen Interferenzbildern zurückzuführen sind. Diese Streuungen verringern sich mit steigendem Druck, bei dem die Messungen durchgeführt wurden, aufgrund des wachsenden Brechungsindexunterschiedes der reinen Gase und entsprechen in etwa der Reproduzierbarkeit der Diffusionsmessungen. Diese wird für Messungen bei 1 bar auf $\pm 0,3\%$ geschätzt, bei 2 bar auf $\pm 0,2\%$ sowie bei 5 und 10 bar auf $\pm 0,1\%$, vgl. mittlere Molenbruchbereiche in Abbildung 5.4 bis Abbildung 5.8.

Mit der Korrektur für die Startzeit der Diffusion werden Abweichungen von den Annahmen für die Integration der idealen Diffusionsgleichung berücksichtigt, welche dem zweiten Fickschen Gesetz entspricht, vgl. Abschnitt 2.2.3. Die Störungen der idealen Diffusion, vgl. Abschnitt 2.2.4, als Folge von Sorptionseffekten können bei der in der

vorliegenden Arbeit verwendeten Diffusionszelle vernachlässigt werden. Des Weiteren ist der Einfluss eines konvektiven Flusses, im Hinblick auf die nur schwach realen Gase Argon und Neon, als gering einzuschätzen. Da die Werte der Messungen bei 5 und 10 bar durch eine gleiche Größenordnung der Streuung charakterisiert sind, sind die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Minimapositionen hier von kleinerer Bedeutung. Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sollte daher bei diesen Messreihen zu Werten für $D_{ij}\rho$ führen, welche sich systematisch mit dem Molenbruch, d. h. mit dem Interferenzstreifen, ändern. Die korrigierten Werte zeigen aber, dass die erwartete systematische Änderung, insbesondere bei langen Diffusionszeiten, von einer starken periodischen Änderung überlagert ist. Diese wird durch die periodische Schwingung der Raumtemperatur und die damit verbundene Hintergrundstreifenverschiebung verursacht. Das Problem der Raumklimatisierung wurde bereits in Abschnitt 4.5.2 im Zusammenhang mit den Brechungsindexmessungen diskutiert und sollte für zukünftige Messungen gelöst werden.

5.3.2 Resultate der Diffusionsmessungen

Abbildung 5.10 zeigt die korrigierten Resultate der Diffusionsmessungen bei 293,15 K und den Drücken 1, 2, 5 und 10 bar. Für jede Messreihe wurde ein linearer Ausgleich durchgeführt, wobei nur die Werte $D_{ij}\rho$ für die Molenbruchbereiche $0,05 \leq x_{\text{Ar}} \leq 0,4$ und $0,6 \leq x_{\text{Ar}} \leq 0,95$ berücksichtigt wurden. Die Resultate sind durch eine negative Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit Zunahme der schweren Komponente Argon und durch eine negative Druck- bzw. Dichteabhängigkeit charakterisiert.

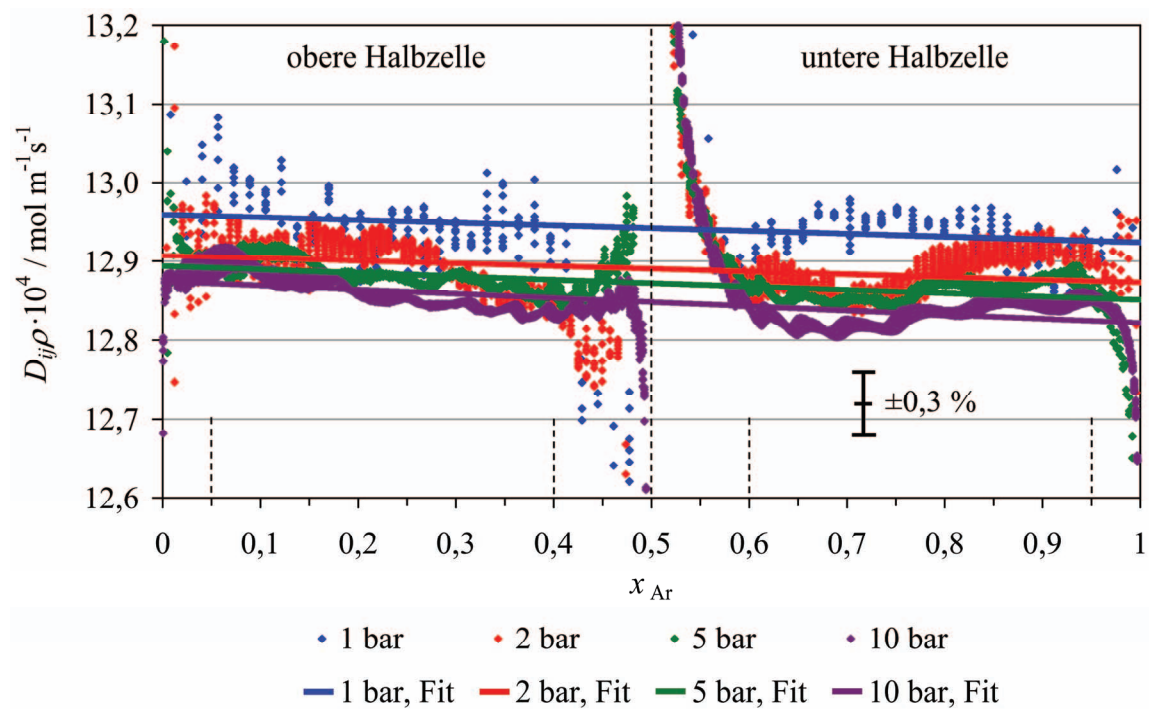


Abbildung 5.10: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K und Drücken von 1, 2, 5 und 10 bar

Die Dichteabhängigkeit der hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit linear gefitteten Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 5.11 für drei Molenbrüche ($x_{\text{Ar}} = 0$; $x_{\text{Ar}} = 0,5$; $x_{\text{Ar}} = 1$) dargestellt. Sie lässt sich ebenfalls durch eine lineare Beziehung beschreiben, wobei jedoch nur die Werte bei den Drücken 2, 5 und 10 bar berücksichtigt werden. Die Resultate der Messung bei 1 bar ($\rho \approx 41 \text{ mol m}^{-3}$) fallen deutlich höher aus als Werte, die bei 1 bar durch Extrapolation erhalten werden. Darüber hinaus sind in Abbildung 5.11 auch extrapolierte Werte für 0 bar bzw. $\rho = 0$ eingetragen.

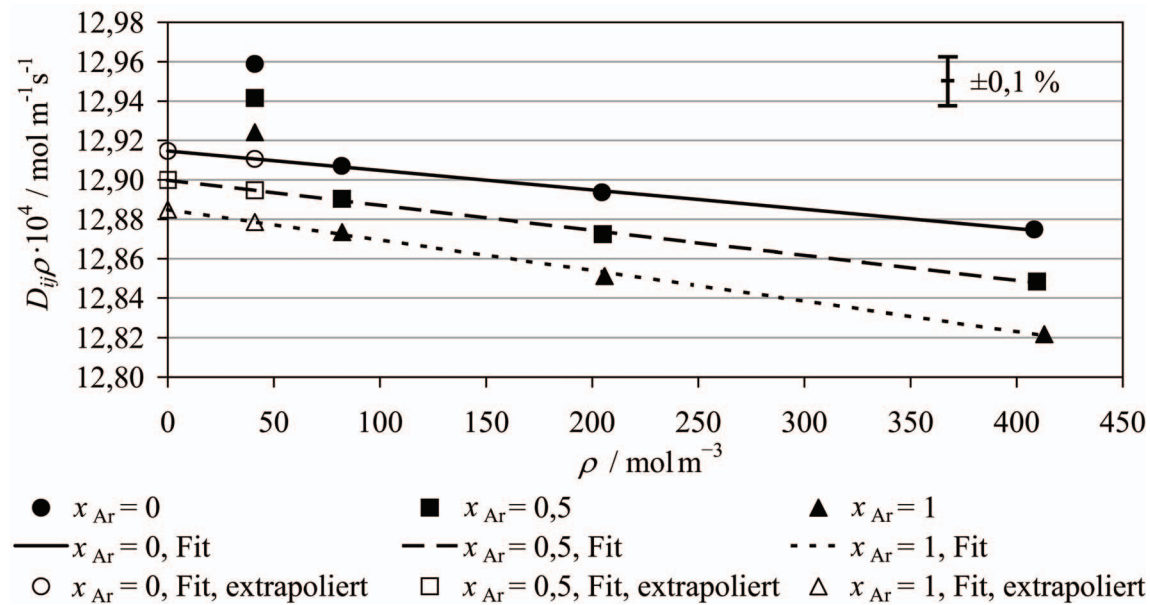


Abbildung 5.11: Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K für die Molenbrüche $x_{\text{Ar}} = 0; 0,5; 1$

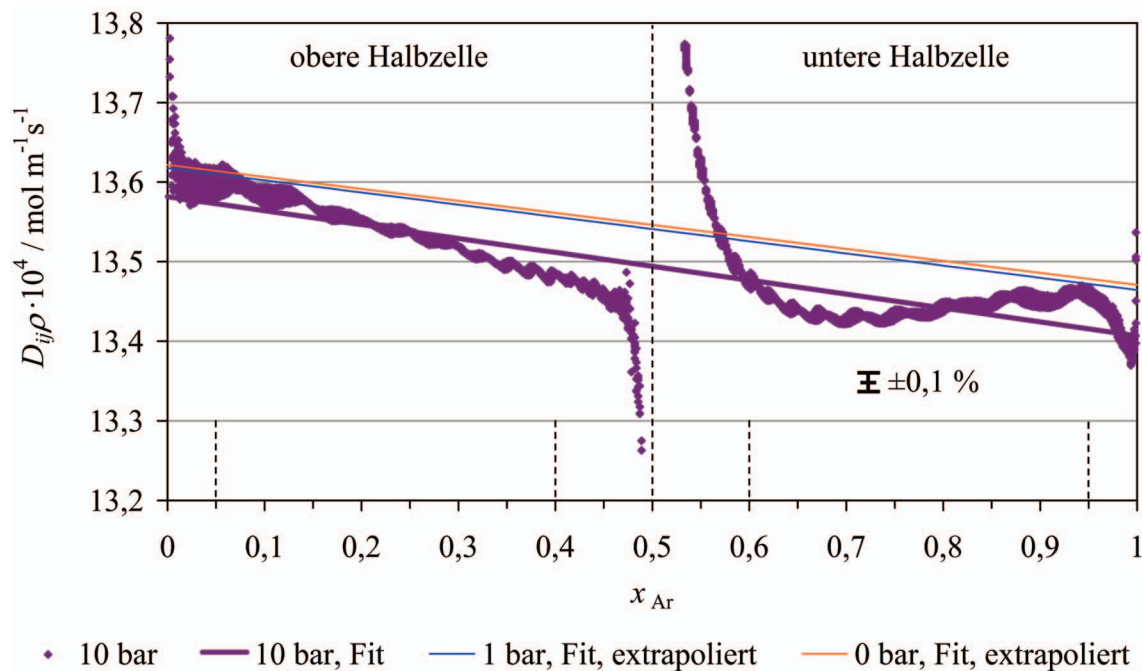


Abbildung 5.12: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 313,15 K und Drücken von 10 bar sowie 0 und 1 bar (abgeleitet aus Druckabhängigkeit bei 293,15 K)

Abbildung 5.12 veranschaulicht die Resultate der Diffusionsmessung bei 313,15 K und 10 bar, für die ebenfalls ein linearer Ausgleich in den durch kleine Messunsicherheiten charakterisierten Molenbruchbereichen durchgeführt wurde. Im Hinblick auf den Vergleich mit Literaturdaten, vgl. nächster Abschnitt, wurde die bei 293,15 K ermittelte Druckabhängigkeit genutzt, um Werte bei 0 und 1 bar durch Extrapolation zu gewinnen.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_{ij}\rho$ in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.12 wird mit folgendem linearen Ansatz beschrieben:

$$D_{ij}\rho(x_{\text{Ar}}) = D_{ij}^0\rho(x_{\text{Ar}} = 0) \cdot (1 + c_1 x_{\text{Ar}}). \quad (5.8)$$

Tabelle 5.2 enthält die ermittelten Werte der Koeffizienten $D_{ij}^0\rho$ für $x_{\text{Ar}} = 0$ und c_1 bei den verschiedenen Messdrücken für 293,15 K und 313,15 K.

Tabelle 5.2: Koeffizienten für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, vgl. Gleichung (5.8)

$T /$ K	$p /$ bar	$D_{ij}^0\rho \cdot 10^4 /$ $\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}$	$c_1 \cdot 10^3$
293,15	1	12,959	-2,68
	2	12,907	-2,61
	5	12,894	-3,30
	10	12,875	-4,12
313,15	10	13,582	-12,9

Für die Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird folgender linearer Zusammenhang verwendet, vgl. Abbildung 5.11:

$$D_{ij}\rho(\rho) = D_{ij,0}\rho(\rho = 0) \cdot (1 + c_2\rho). \quad (5.9)$$

In Tabelle 5.3 sind die ermittelten Koeffizienten $D_{ij,0}\rho$ für $\rho = 0$ und c_2 bei den verschiedenen Molenbrüchen aufgelistet.

Tabelle 5.3: Koeffizienten für die Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, vgl. Gleichung (5.9)

$T /$ K	x_{Ar}	$D_{ij,0}\rho \cdot 10^4 /$ $\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-1}$	$c_2 \cdot 10^6 /$ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$
293,15	0	12,915	-7,62
	0,5	12,900	-9,86
	1	12,885	-12,01

5.3.3 Vergleich mit Literaturdaten

Tabelle 5.4: Literaturübersicht zu Diffusionskoeffizienten von Argon-Neon

Nr.	Autor	Jahr	Messverfahren	Gasanalyseverfahren
1	Zwakhals und Reus [15]	1980	Rückdiffusion	Massenspektrometer
2	Schäfer und Schuhmann [107]	1957	Zwei-Kammer-Meth.	Wärmeleitf.-Zelle
3	Srivastava und Srivastava [108]	1959	Zwei-Kammer-Meth.	Wärmeleitf.-Zelle
4	van Heijningen <i>et al.</i> [20]	1968	Zwei-Kammer-Meth.	Thermistor-Brücke
5	Malinauskas und Silverman [109]	1969	Zwei-Kammer-Meth.	Massenspektrometer
6	Nain und Saxena [110]	1970	Zwei-Kammer-Meth.	Wärmeleitf.-Zelle
7	Weissman [111]	1974	Zwei-Kammer-Meth.	Massenspektrometer
8	Kalinin <i>et al.</i> [112]	1974	Zwei-Kammer-Meth.	Massenspektrometer
9	Taylor und Cain [23]	1983	Zwei-Kammer-Meth.	Massenspektrometer
10	Dunlop <i>et al.</i> [89]	1989	Zwei-Kammer-Meth.	Thermistor-Brücke
11	Dunlop und Bignell [113]	1992	Zwei-Kammer-Meth.	Thermistor-Brücke
12	Freudenthal [36]	1965	Kataphorese	Massenspektrometer
13	Hogervorst und Freudenthal [37]	1967	Kataphorese	Massenspektrometer
14	Hogervorst [38]	1971	Kataphorese	Massenspektrometer
15	Staker <i>et al.</i> [60]	1974	Loschmidt-Verf.	Thermistor-Brücke
16	Kerl und Joswig [56]	1975	Loschmidt-Verf.	Interferometrie
17	Arora <i>et al.</i> [65]	1978	Loschmidt-Verf.	Thermistor-Brücke
18	Kullnick [57]	2001	Loschmidt-Verf.	Interferometrie
19	Marrero und Mason [9]	1972	Korrelation von Literaturwerten	
20	Theorie Mason [114]	1957	Kinetische Gastheorie mit höheren Näherungen nach Chapman und Cowling [115]	
21	Theorie Mason [114]	1957	Kinetische Gastheorie mit höheren Näherungen nach Kihara [116]	
22	Theorie Kestin <i>et al.</i> [76]	1984	Erweitertes Theorem der korrespondierenden Zustände	
23	Theorie Bich <i>et al.</i> [105]	2009	Quantenchemie und kinetische Gastheorie mit verbesserten höheren Näherungen	

Tabelle 5.4: Literaturübersicht zu Diffusionskoeffizienten von Argon-Neon (Fortsetzung)

Temperaturbereich	Druck	x_{Ar} -Bereich	Unsicherheit	Nr.
297...1274 K	0,01 atm	0,5 ^a ; 1	$\pm 4\%$ ^b	1
90...473 K	0,7 atm	0,5	$\pm 4\%$	2
273...318 K	0,1 atm	0,5	$\pm 1\%$	3
90...400 K	0,01 atm	0; 0,5	$\pm 1...2\%$ ^b	4
273...394 K	k. A. ^c	0 ^a ; 0,5	$\pm 2\%$	5
275...360 K	k. A. ^c	0,5	$\pm 1\%$	6
296...1363 K	k. A. ^c	k. A. ^d	$\pm 2...3\%$	7
118...680 K	k. A. ^c	k. A. ^d	$\pm 0,6...1\%$	8
357...1201 K ^e	k. A. ^c	0,5	$\pm 2...3\%$	9
300 K ^e	k. A. ^c	0,1	$\pm 0,2\%$	10
220...400 K	k. A. ^c	0	$\pm 0,3\%$	11
300...600 K ^{e,f}	0,01 atm	0	k. A. ^c	12
300...650 K ^{e,f}	0,01 atm	0	$\pm 2\%$	13
300...1400 K	0,01 atm	0	$\pm 2\%$	14
300 K ^c	1 atm	0...1	$\pm 0,2\%$ ^g	15
274...354 K	1 atm	0	$\pm 1\%$	16
277...323 K	1 atm	0...1	$\pm 0,5\%$ ^b	17
293,17 K	1 atm	0; 0...1 ^f	$\pm 1\%$	18
90...10000 K	0...1 atm	0,5	$\pm 4\%$	19
k. A. ^c	0 atm	0...1	k. A. ^c	20
k. A. ^c	0 atm	0...1	k. A. ^c	21
50...1000 K	1 atm	0...1	$\pm 0,7\%$	22
100...10000 K	0 atm	0...1	$\pm 0,3^h...0,5\%$	23

^a Wert für Molenbruch berechnet; ^b keine Angabe, daher Abschätzung, vgl. Abschnitt 2.1.2; ^c keine Angabe; ^d keine Angabe, Wert für $x_{\text{Ar}} = 0,5$ angenommen; ^e nicht in weiteren Literaturvergleich einbezogen; ^f grafische Darstellung; ^g fehlerhafte Thermistor-Brücke, vgl. Abschnitt 2.1.3; ^h abgeschätzte Unsicherheit nahe Raumtemperatur.

Tabelle 5.4 enthält eine detaillierte Literaturrecherche zu Messungen an Argon-Neon, bei denen verschiedene Diffusionsmess- und Gasanalyseverfahren kombiniert wurden, vgl. Abschnitte 2.1.2 und 2.1.3. Die in der Tabelle angegebenen Drücke sind die, bei denen die Messungen durchgeführt wurden. Die in den entsprechenden Arbeiten aufgeführten Werte für die Diffusionskoeffizienten sind zumeist mit der Beziehung $D_{ij}p = \text{konst}$ auf den Druck von 1 atm reduziert. Die Druckabhängigkeit der Diffusion von Argon-Neon wurde in keiner der Arbeiten untersucht, die Konzentrationsabhängigkeit in wenigen. Die Unsicherheiten der Diffusionsmessungen sind, wenn nicht anders angegeben, den genannten Arbeiten entnommen. Des Weiteren sind in die Tabelle vier theoretische Arbeiten zur Vorhersage des binären Diffusionskoeffizienten über große Temperaturbereiche eingeschlossen.

In Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 ist der Vergleich mit Literaturdaten für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K und 313,15 K dargestellt. Die negativen Anstiege für die Konzentrationsabhängigkeit mit Zunahme der schweren Komponente Argon, die beim linearen Ausgleich der eigenen Messdaten ermittelt wurden, stehen im Widerspruch zur Konzentrationsabhängigkeit der experimentellen Daten von van Heijningen *et al.* [20], Malinauskas und Silverman [109], Arora *et al.* [65], aber auch zu den mittels der kinetischen Theorie von Mason [114] sowie mit dem erweiterten Theorem der korrespondierenden Zustände von Kestin *et al.* [76] berechneten Werten. Im Unterschied dazu besteht eine Übereinstimmung mit den Resultaten von Bich *et al.* [105], die unter Verwendung verbesserter höherer Näherungen der kinetischen Theorie verdünnter Gase ermittelt wurden. Die theoretischen Werte entsprechen der Dichte null bzw. einem Druck von 0 atm. Die Konzentrationsabhängigkeit wird in Abschnitt 5.3.4 weiter diskutiert.

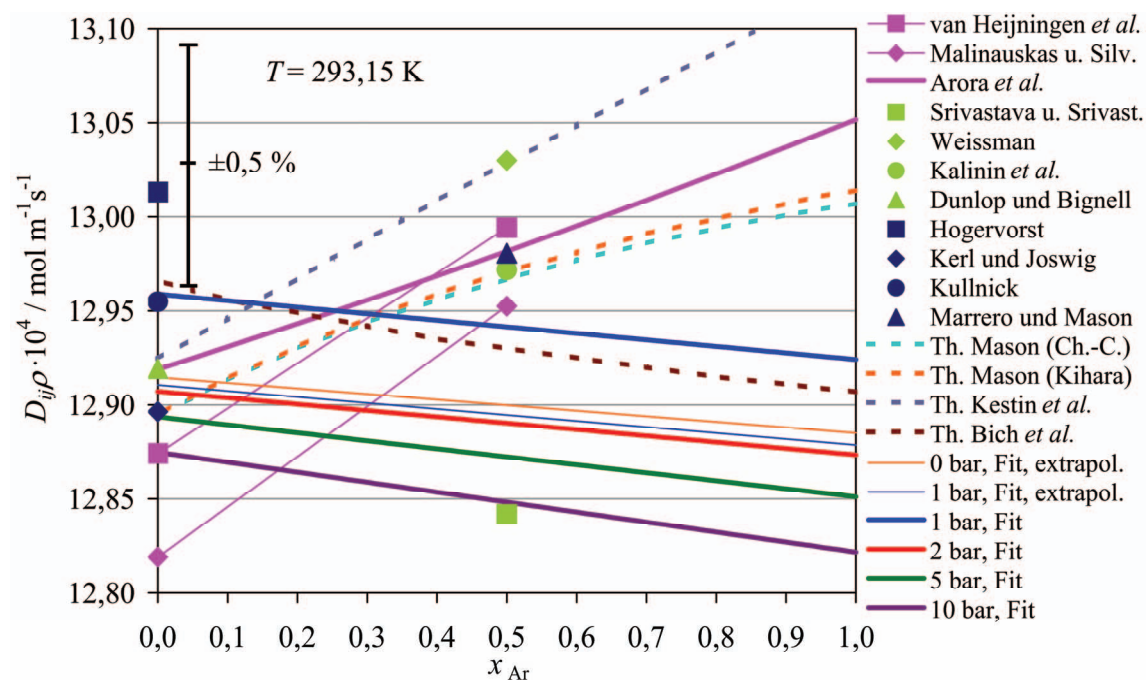


Abbildung 5.13: Literaturvergleich zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K

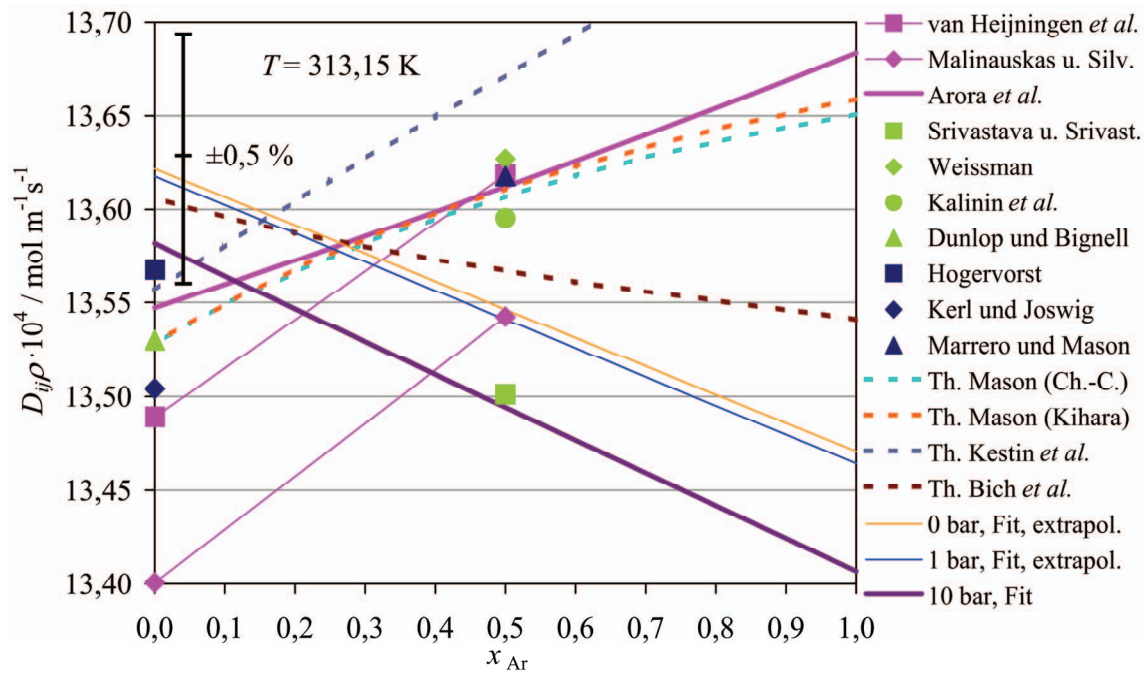
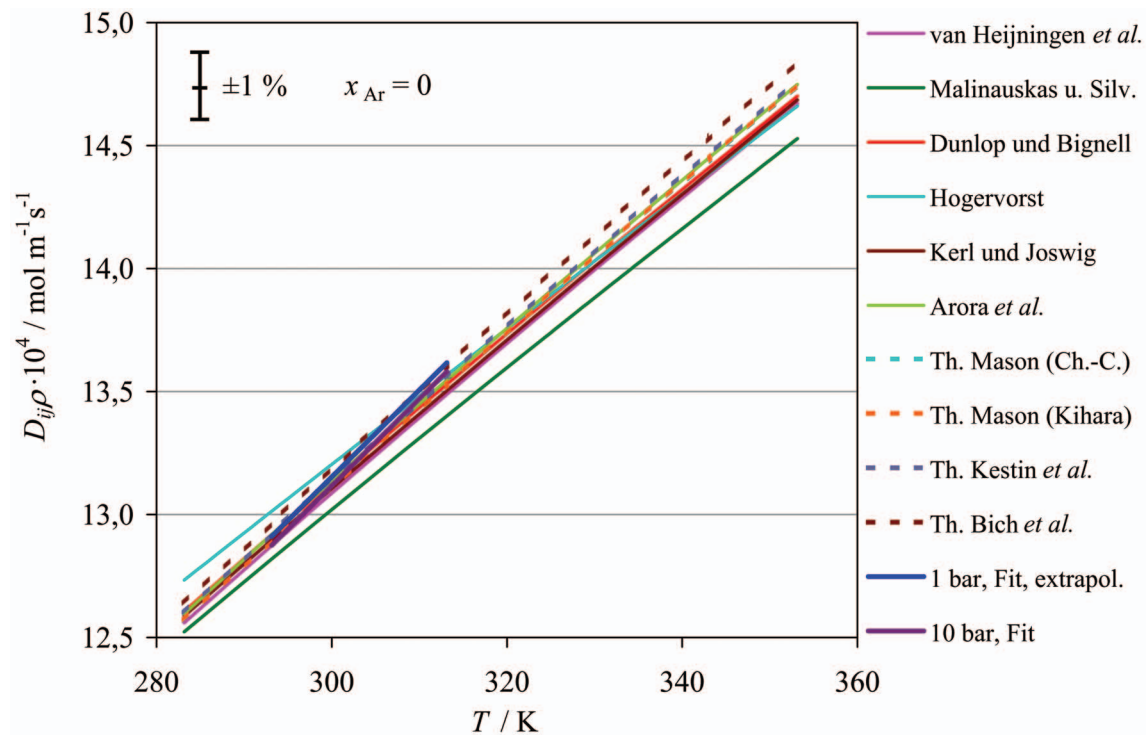
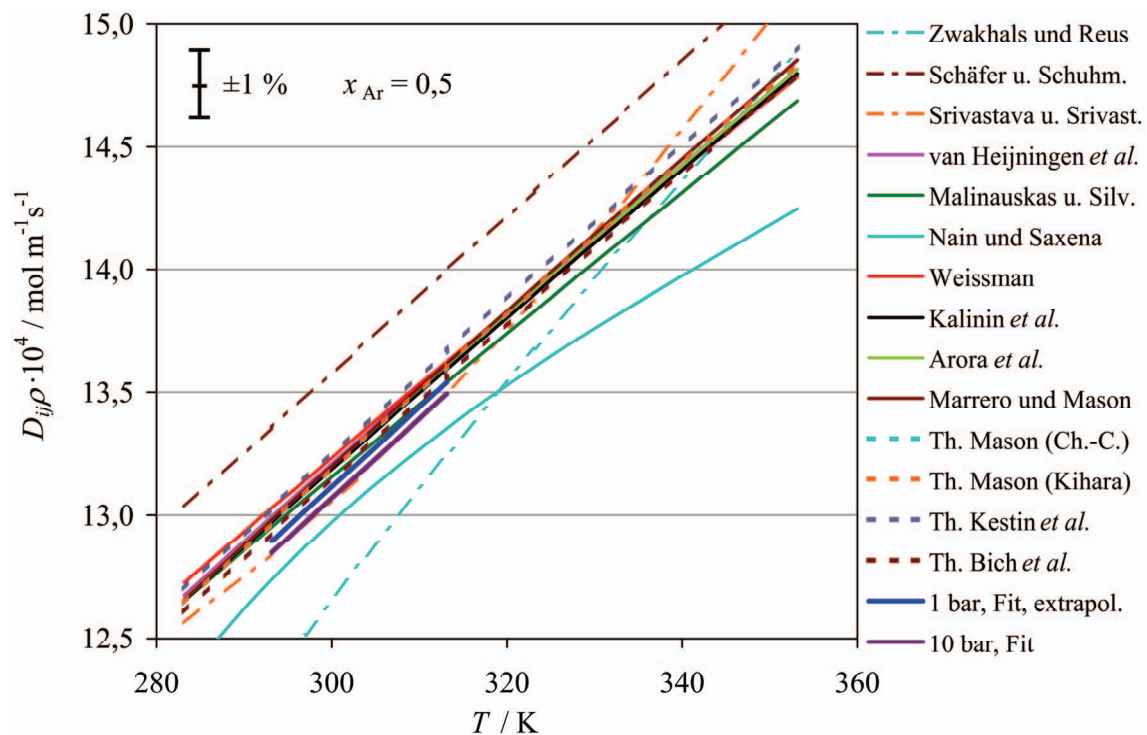


Abbildung 5.14: Literaturvergleich zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 313,15 K

Beim Vergleich der Absolutwerte für die eigenen und für die im Schrifttum berichteten Messungen muss im Prinzip auch die Druck- bzw. Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden. In Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 sind zusätzlich die eigenen extrapolierten Werte für 0 und 1 bar eingetragen, wofür die Druck- bzw. Dichteabhängigkeit bei 293,15 K genutzt wurde, vgl. Abbildung 5.11 und Tabelle 5.3. Für den Vergleich mit den experimentellen Daten des Schrifttums wurden Werte verwendet, die in den entsprechenden Arbeiten für Atmosphärendruck angegeben wurden. Ohne Berücksichtigung der Druckabhängigkeit dieser Daten stimmen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bei 1 bar (mit und ohne Extrapolation) mit den meisten Literaturdaten innerhalb von $\pm 0,5\%$ überein. Es ist noch anzumerken, dass die Daten von Weissman [111] und Hogervorst [38] über den untersuchten Temperaturbereich hinaus extrapoliert wurden, vgl. Tabelle 5.4, um sie in den Vergleich bei 293,15 K in Abbildung 5.13 einbeziehen zu können.

In Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16, die einen Vergleich mit Literaturdaten einschließen, ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei $x_{Ar} = 0$ und $x_{Ar} = 0,5$ im gesamten nutzbaren Bereich der Diffusionszelle von 283,15...353,15 K veranschaulicht. In Abbildung 5.16 werden große Abweichungen der Messungen von Zwakhals und Reus [15], Schäfer und Schuhmann [107] sowie Nain und Saxena [110] deutlich. Daher sind diese Daten auch nicht in Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 berücksichtigt. Zusätzlich wurden die Daten von Zwakhals und Reus [15], Srivastava und Srivastava [108], Malinauskas und Silverman [109], Weissman [111], Hogervorst [38] und Arora *et al.* [65] über den untersuchten Temperaturbereich hinaus extrapoliert, vgl. Tabelle 5.4, um sie im Bereich von 283,15...353,15 K darstellen zu können.

Abbildung 5.15: Literaturvergleich zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei $x_{\text{Ar}} = 0$ Abbildung 5.16: Literaturvergleich zur Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei $x_{\text{Ar}} = 0,5$

Die Druck- bzw. Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Ar-Ne wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals experimentell untersucht. Die neuen Daten können daher nur mit theoretisch berechneten Werten verglichen werden. Die kinetische Theorie für dichte Gase von Chapman und Enskog [117, 118] wurde von Thorne [118] auf

binäre Mischungen erweitert. Gemäß der Enskog-Theorie [119] wird die Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch folgenden Ansatz beschrieben:

$$D_{ij}\rho(\rho) = D_{ij,0}\rho \frac{1 - 4x_i x_j B_E \rho}{Y_{ij}}, \quad (5.10)$$

mit:

$$B_E = B_{ij} - \frac{B_{ii} + B_{jj}}{2}, \quad (5.11)$$

$$Y_{ij} = 1 + \frac{1}{6} \pi \rho N_A \left[x_i \sigma_{ii}^3 \frac{\sigma_{ii} + 4\sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} + x_j \sigma_{jj}^3 \frac{4\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \right]. \quad (5.12)$$

Die Stoßdurchmesser σ werden nach der modifizierten Enskog-Theorie [120] berechnet aus:

$$\frac{2}{3} \pi N_A \sigma_{ii}^3 = B_{ii} + T \frac{dB_{ii}}{dT}, \quad \frac{2}{3} \pi N_A \sigma_{jj}^3 = B_{jj} + T \frac{dB_{jj}}{dT}. \quad (5.13)$$

Die für die Berechnung von $D_{ij}\rho$ benötigten zweiten Druckvirialkoeffizienten B_{ii} und B_{jj} und deren Temperaturfunktionen können aus Tabelle 5.1 ermittelt werden. Von Vogel *et al.* [121] wurde für Y_{ij} ein ähnlicher Ansatz verwendet, woraus nahezu identische Werte resultieren. In Abbildung 5.17 ist der Vergleich der experimentell bestimmten Dichteabhängigkeit, vgl. Abbildung 5.11, und der nach Thorne [118] berechneten bei 293,15 K dargestellt.

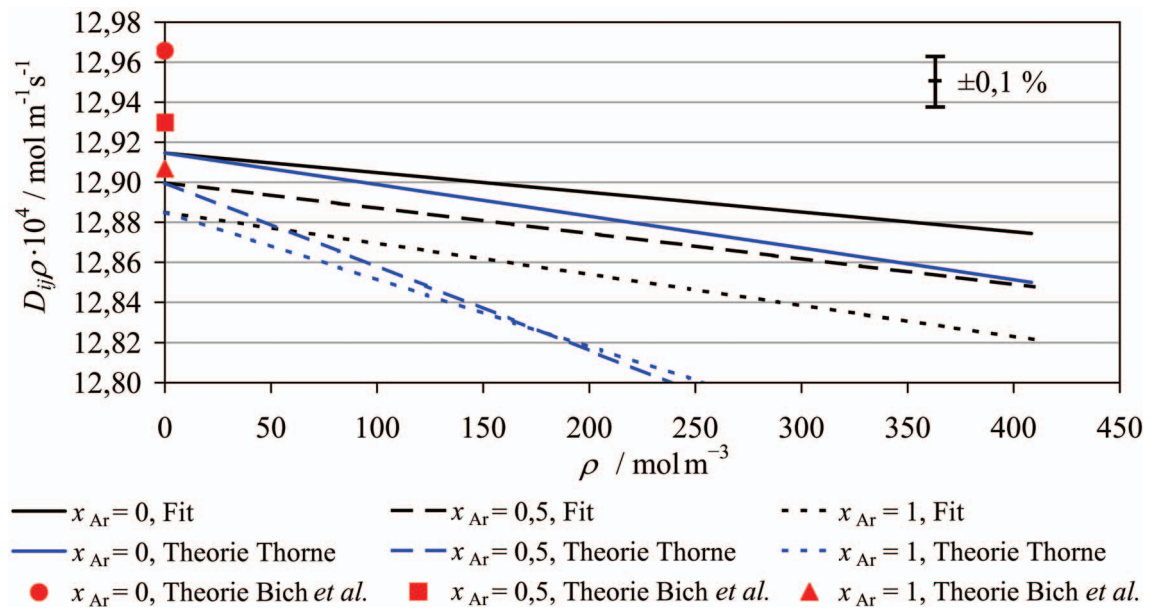


Abbildung 5.17: Literaturvergleich zur Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 293,15 K für die Molenbrüche $x_{Ar} = 0; 0,5; 1$

Zusätzlich enthält Abbildung 5.17 die Werte von Bich *et al.* [105] im Limit von Null-dichte (0 bar). Aus der Abbildung geht hervor, dass die experimentell ermittelte Dichte-abhängigkeit nur bei $x_{\text{Ar}} = 0$ gut mit der Theorie übereinstimmt. Es wird generell eine zu starke negative Dichteabhängigkeit vorausgesagt, wie auch schon von Dunlop und Mitarbeitern festgestellt wurde [66, 122].

5.3.4 Diskussion zur Konzentrationsabhängigkeit

In Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 wurde für das untersuchte System gezeigt, dass sich der Diffusionskoeffizient nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit mit dem wachsenden Molenbruch der schweren Komponente Argon verringert und dass dieser negative Anstieg der Konzentrationsabhängigkeit mit den neuen theoretisch berechneten Werten von Bich *et al.* [105] übereinstimmt. Dieses Ergebnis steht auch in Einklang mit früheren theoretischen Arbeiten von Thomson [123, 124]. Im Gegensatz dazu sind die theoretischen Werte von Mason [114] und Kestin *et al.* [76], aber auch eine Reihe experimenteller Daten des Schrifttums [20, 65, 109] durch einen positiven Anstieg für die Konzentrationsabhängigkeit charakterisiert. Letzteres widerspricht der Aussage aus Abschnitt 2.2.4.1, wonach ein leichteres Gas schneller in ein schwereres Gas diffundiert als umgekehrt, was im Folgenden untermauert werden soll.

In Abbildung 2.1 ist veranschaulicht, dass die Kurve zwischen den zu $x_i = 0$ und $x_i = 1$ extrapolierten Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^0 und D_j^0 der Konzentrationsabhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} entspricht. Leider stehen für das System Ar-Ne keine Literaturdaten für Selbstdiffusionskoeffizienten zur Verfügung, die mit Hilfe von isotopischen Ar- bzw. Ne-Tracern bestimmt wurden. Daher wird die Betrachtung anhand des Systems Xenon (schwere Komponente i) und Krypton (leichte Komponente j) durchgeführt, für das Messdaten von Watts [125, 126] vorliegen, vgl. Abbildung 5.18.

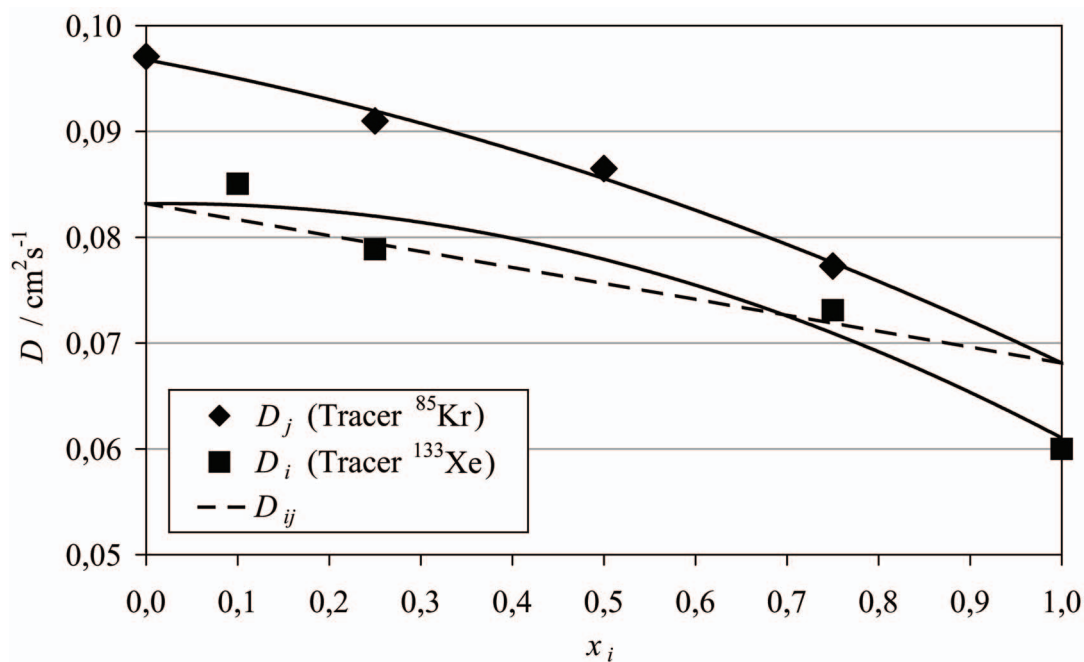


Abbildung 5.18: Selbstdiffusion und binäre Diffusion von Xenon und Krypton bei 302,6 K und 1 atm

In Abbildung 5.18 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten D_i von Xenon (Tracer ^{133}Xe) und D_j von Krypton (Tracer ^{85}Kr) als Funktion des Molenbruches x_i der schweren Komponente dargestellt. Für den Verlauf des binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} wird zur Vereinfachung ein linearer Zusammenhang angenommen, womit eine negative Konzentrationsabhängigkeit für den binären Diffusionskoeffizienten resultiert. Dieses Ergebnis, das ohne Weiteres auf das Edelgassystem Ar-Ne übertragbar ist, unterstützt in starkem Maße die Resultate der vorliegenden Arbeit.

In Abbildung 5.19 werden die eigenen experimentellen Daten für Ar-Ne und die nach verschiedenen Methoden theoretisch berechneten Werte mit experimentellen Ergebnissen von Kullnick [57] verglichen. Kullnick führte molenbruchabhängige Diffusionsmessungen an Edelgasmischungen in einer Loschmidt-Zelle mit interferometrischer Gasanalyse durch und korrigierte seine Messdaten mit einer aufwendigen Störungsrechnung, die in der Arbeitsgruppe von Kerl [7, 58, 59] entwickelt wurde. Die in der Abbildung dargestellten Resultate für Ar-Ne wurden einer grafischen Darstellung der Dissertation [57] entnommen und zeigen in den mittleren Molenbruchbereichen der Halbzellen eine negative Konzentrationsabhängigkeit. Kullnick begründete diesen für ihn unerwarteten Verlauf mit größeren Unsicherheiten, verursacht durch Ungenauigkeiten bei der Justierung der Interferometer sowie als Folge von Hintergrundstreifenverschiebungen, die sich bei dem relativ geringen Brechungsindexunterschied des Gaspaars Ar-Ne entsprechend stark auswirken. Er gab daher nur den Zahlenwert für $D_{ij}^0 \rho$ für $x_{\text{Ar}} = 0$ an, welcher dem extrapolierten Wert in der oberen Halbzelle entsprechen könnte. Auch weitere Messungen von Kullnick für Kr-Ne, Kr-Ar und Xe-Ne zeigten eine Verlangsamung der Diffusion mit Zunahme der schweren Komponente, was mit der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Abhängigkeit übereinstimmt. Da auch die neuen theoretisch berechneten Werte von Bich *et al.* [105] eine negative Konzentrationsabhängigkeit zeigen, wird dieses Ergebnis als richtig angesehen.

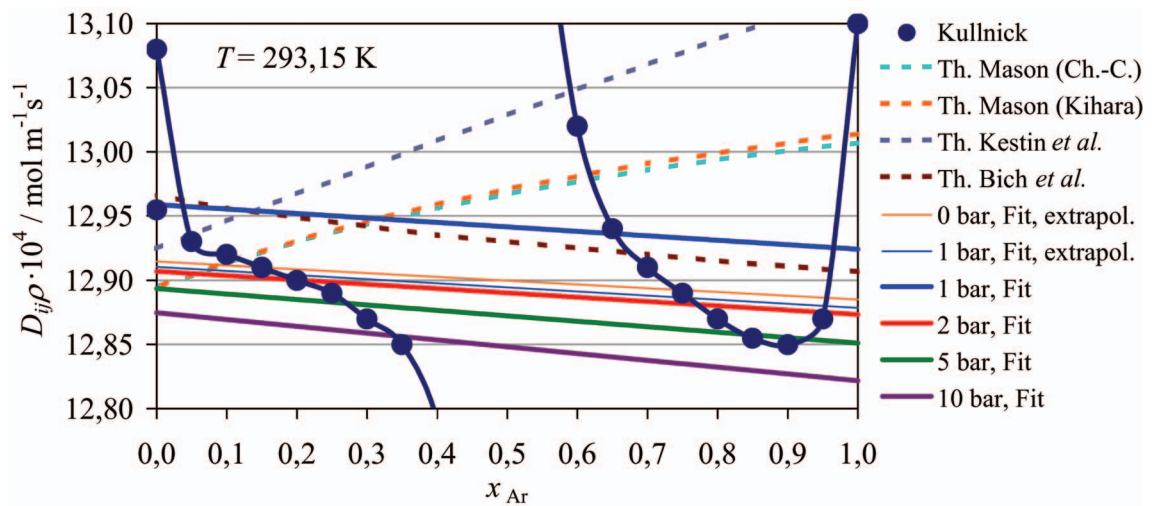


Abbildung 5.19: Literaturvergleich mit Daten von Kullnick [57] für Argon-Neon bei 293,15 K

5.4 Analyse der Unsicherheiten der Diffusionsmessungen

Bei der Analyse der Unsicherheiten der Diffusionsmessungen sollen möglichst alle Eingangsgrößen und deren Unsicherheiten berücksichtigt werden, um eine realistische Abschätzung zu gewinnen. Für eine geschlossene analytische Berechnung ist es erforderlich, in der idealen Diffusionsgleichung die Terme mit $m \geq 1$ zu vernachlässigen, vgl. Gleichung (2.21), was bei genügend großen Diffusionszeiten t gerechtfertigt ist, vgl. Abbildung 2.16. Es resultiert:

$$\rho_i(z, t) = \frac{\rho_{iu}}{2} - \frac{2}{\pi} \rho_{iu} e^{-t/\tau} \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right). \quad (5.14)$$

Einsetzen von Gleichung (2.19) für die Zeit τ und Umstellen führt zu folgender Beziehung für den binären Diffusionskoeffizienten:

$$D_{ij}(\rho_i) = \frac{-L^2}{t \cdot \pi^2} \ln F(\rho_i), \quad (5.15)$$

mit:

$$F(\rho_i) = \frac{\pi \left(\frac{\rho_{iu}}{2} - \rho_i \right)}{2 \rho_{iu} \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)}. \quad (5.16)$$

Zur Berechnung der maximalen Unsicherheit des Diffusionskoeffizienten wird das totale Differenzial von Gleichung (5.15) gebildet:

$$\Delta D_{ij} = \left| \frac{\partial D_{ij}}{\partial L} \right| \Delta L + \left| \frac{\partial D_{ij}}{\partial t} \right| \Delta t + \left| \frac{\partial D_{ij}}{\partial z} \right| \Delta z + \left| \frac{\partial D_{ij}}{\partial \rho_i} \right| \Delta \rho_i. \quad (5.17)$$

Nach Division durch D_{ij} wird für die relative maximale Unsicherheit des Diffusionskoeffizienten erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta D_{ij}}{D_{ij}} = & \left| \frac{2}{L} + \frac{\pi z \cot\left(\frac{\pi z}{L}\right)}{L^2 \ln F(\rho_i)} \right| \Delta L + \left| \frac{1}{t} \right| \Delta t + \left| \frac{\pi \cot\left(\frac{\pi z}{L}\right)}{L \ln F(\rho_i)} \right| \Delta z \\ & + \left| \frac{1}{\left(\frac{\rho_{iu}}{2} - \rho_i \right) \ln F(\rho_i)} \right| \Delta \rho_i. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Die Stoffmengendichte ρ_i sowie deren Unsicherheit $\Delta\rho_i$ werden aus den Informationen der holografischen Interferometrie ermittelt. Für den Brechungsindex der Gasmischung gilt nach Gleichung (2.47) unter Berücksichtigung der Gladstone-Dale-Näherung nach Gleichung (2.38):

$$\frac{2}{3}(n_{\text{mix}} - 1) = A_{\text{R}i}\rho_i + A_{\text{R}j}\rho_j. \quad (5.19)$$

Zur Vereinfachung der Analyse werden nur die linearen Terme betrachtet. Die Berechnung der Stoffmengendichten erfolgt mit Gleichung (2.49). Unter Vernachlässigung der Realgasanteile resultiert:

$$\frac{p}{RT} = \rho_i + \rho_j. \quad (5.20)$$

Einsetzen von Gleichung (5.20) in Gleichung (5.19) und Umstellen ergibt:

$$\rho_i = \frac{\frac{2}{3}(n_{\text{mix}} - 1) - A_{\text{R}j}\frac{p}{RT}}{A_{\text{R}i} - A_{\text{R}j}}. \quad (5.21)$$

Für die ersten Brechungsvirialkoeffizienten der reinen Komponenten i und j wird Gleichung (4.9) eingesetzt. Die Interferenzstreifenordnung $k(p)$ entspricht dabei der Anzahl der Interferenzstreifen zwischen Vakuum und dem Anfangszustand 0 der Diffusionsmessungen und wird als k_{i0} bzw. k_{j0} bezeichnet:

$$\rho_i = \frac{(n_{\text{mix}} - 1) - \left(k_{j0} + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{l}}{(k_{i0} - k_{j0})\frac{\lambda}{l}\frac{RT}{p}}. \quad (5.22)$$

Einsetzen der Gleichungen (2.51) und (2.50) für den Brechungsindex n_{mix} der Mischung und anschließende Vereinfachung führen zu folgenden Beziehungen für die Stoffmengendichte:

$$\begin{aligned} \text{untere Halbzelle: } \rho_i &= \rho_{i0} \left(1 - \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{k_{i0} - k_{j0}} \right), \\ \text{obere Halbzelle: } \rho_i &= \rho_{i0} \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{k_{i0} - k_{j0}}, \end{aligned} \quad (5.23)$$

mit:

$$\rho_{i0} = \frac{p}{RT}. \quad (5.24)$$

Diese Beziehungen verdeutlichen, dass durch die Differenz von Interferenzstreifenordnungen beim Übergang von Gleichung (5.22) in die Gleichungen (5.23) die Unsicherheiten der Länge l der Diffusionszelle sowie der Wellenlänge λ des Lasers eliminiert werden. Zur Berechnung der maximalen Unsicherheit der Stoffmengendichte wird das totale Differenzial der Gleichungen (5.23) gebildet:

$$\Delta\rho_i = \left| \frac{\partial\rho_i}{\partial\rho_{i0}} \right| \Delta\rho_{i0} + \left| \frac{\partial\rho_i}{\partial k_{\text{mix}}} \right| \Delta k_{\text{mix}} + \left| \frac{\partial\rho_i}{\partial k_{i0}} \right| \Delta k_{i0} + \left| \frac{\partial\rho_i}{\partial k_{j0}} \right| \Delta k_{j0}. \quad (5.25)$$

Es resultiert:

$$\begin{aligned} \text{untere Halbzelle: } \Delta\rho_i &= \left| 1 - \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{k_{i0} - k_{j0}} \right| \Delta\rho_{i0} + \left| \frac{\rho_{i0}}{k_{i0} - k_{j0}} \right| \Delta k_{\text{mix}} \\ &\quad + \left| \rho_{i0} \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{(k_{i0} - k_{j0})^2} \right| \Delta k_{i0} + \left| \rho_{i0} \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{(k_{i0} - k_{j0})^2} \right| \Delta k_{j0}, \\ \text{obere Halbzelle: } \Delta\rho_i &= \left| \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{k_{i0} - k_{j0}} \right| \Delta\rho_{i0} + \left| \frac{\rho_{i0}}{k_{i0} - k_{j0}} \right| \Delta k_{\text{mix}} \\ &\quad + \left| \rho_{i0} \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{(k_{i0} - k_{j0})^2} \right| \Delta k_{i0} + \left| \rho_{i0} \frac{k_{\text{mix}} + \frac{1}{2}}{(k_{i0} - k_{j0})^2} \right| \Delta k_{j0}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Die maximale Unsicherheit $\Delta\rho_{i0}$ der Stoffmengendichte im Anfangszustand 0 der Diffusionsmessungen wird aus Gleichung (5.24) abgeleitet:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{i0} &= \left| \frac{\partial\rho_{i0}}{\partial p} \right| \Delta p + \left| \frac{\partial\rho_{i0}}{\partial T} \right| \Delta T \\ &= \left| \frac{1}{RT} \right| \Delta p + \left| \frac{p}{RT^2} \right| \Delta T. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Die Interferenzstreifenordnungen k_{i0} und k_{j0} der reinen Komponenten werden für die entsprechenden Werte von Druck und Temperatur der Diffusionsmessung durch Umstellen von Gleichung (4.9) berechnet. Die Unsicherheit der Interferenzstreifenordnungen wurde bereits im Rahmen der Analyse der Unsicherheiten der Brechungsindexmessungen mit $\Delta k_0 = 0,05$ Streifen ermittelt, vgl. Tabelle 4.4.

Die Unsicherheit der Interferenzstreifenordnung Δk_{mix} für die Gasmischung beträgt prinzipiell ebenfalls 0,05 Streifen. Jedoch muss bei den Diffusionsmessungen eine durch zeitliche Instabilitäten der Interferometer hervorgerufene Hintergrundstreifenverschiebung, welche hauptsächlich durch Änderungen der Raumtemperatur verursacht

wird, zusätzlich berücksichtigt werden. Diese Unsicherheiten bei der Bestimmung der Minimapositionen wurden bereits in den Abschnitten 4.5.2 und 5.3.1 diskutiert. Bei den Brechungsindexmessungen werden sie durch eine lineare Regression weitgehend eliminiert, was bei den Diffusionsmessungen nicht möglich ist. Mit dem Fortschreiten der Diffusion kommt es zu einer Veränderung des eingestellten Nullfeldes, wodurch sich die Unsicherheit der Diffusionsmessungen erhöht. Für die Messungen bei 5 und 10 bar mit entsprechend langen Messzeiten beeinflussen die periodischen Temperaturänderungen die Messwerte deutlich sichtbar, vgl. Abbildung 5.6 bis Abbildung 5.8, aber auch systematische Temperaturänderungen gewinnen an Bedeutung. Die zeitliche Stabilität der Interferometer wurde durch eine längere Interferenzstreifenaufzeichnung über einen Zeitraum von 24 Stunden, bei konstanten Bedingungen in der Diffusionszelle, ermittelt. Daraus wird eine Hintergrundstreifenverschiebung von 0,05 Streifen pro Stunde abgeschätzt. Ein dritter Beitrag zur Unsicherheit Δk_{mix} resultiert aus Justier- und Abbildungsfehlern der holografischen Interferometer. Die Ursachen hierfür liegen in einer unvollkommenen Einstellung des Nullfeldes vor Beginn der Diffusion sowie in Abweichungen von der horizontalen Ausrichtung der Interferenzstreifen. Die Größe der Unsicherheit wird mit 0,01 Streifen, multipliziert mit der Anzahl der Interferenzstreifen pro Bild, abgeschätzt, d. h. je mehr Streifen das Interferenzbild enthält, desto schmaler ist das Intensitätsminimum und desto größer ist die absolute Unsicherheit der Interferenzstreifenordnung. Bei den Brechungsindexmessungen an den reinen Gasen können letztere Einflüsse vernachlässigt werden, da die Auswertung der Interferenzbilder unabhängig von einem Nullfeld und nur für eine Bildzeile erfolgt. Für die Diffusionsmessungen resultiert folgende Unsicherheit:

$$\Delta k_{\text{mix}} = 0,05 + 0,05 \frac{t}{h} + 0,01 \cdot \text{Anz}_k(t). \quad (5.28)$$

Die Zahl der Interferenzstreifen pro Bild $\text{Anz}_k(t)$ wird unter Verwendung von Gleichung (5.14) aus dem Konzentrationsgradienten ($\partial \rho_i / \partial z$) ermittelt, vgl. Abbildung 2.15. Sie liegt zwischen null und ca. 30 Streifen, vgl. Abbildung B.12. Eine maximale Auflösung der Interferometer von ca. 30 bzw. 50 Streifen pro Bild (unteres bzw. oberes optisches System), vgl. Abschnitt 3.1.1.1, sollte im Hinblick auf eine angemessene Pixelanzahl zur Bestimmung der Intensitätsminima nicht überschritten werden. Die Diffusionszeiten t liegen zwischen 2000 s bei 1 bar und 20000 s bei 10 bar.

Die Unsicherheit Δt für die Bestimmung der Zeit resultiert aus der korrekten Festlegung der Startzeit der Diffusion sowie einem kleinen Zuordnungsfehler zwischen Zeitmessung und Bildaufnahme. Unter Berücksichtigung der Korrektur der Startzeit, vgl. Abschnitt 5.3.1, wird die Unsicherheit im Durchschnitt auf $\Delta t = 0,1$ s abgeschätzt.

In Tabelle 5.5 sind die absoluten maximalen Unsicherheiten der Eingangsgrößen zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Absolute maximale Unsicherheiten der Eingangsgrößen für die Diffusionsmessungen

Größe	Symbol	Wert	Unsicherheit Δ
Interferenzstreifenordnung	k_{mix}	0...300 ^a	0,2...0,4 ^b
Zeit	t	0...20000 s ^a	0,1 s
Höhe der Diffusionszelle	L	397,14 mm	0,04 mm ^c
Messstelle	z	$\pm 120...150$ mm	0,04 mm ^d
Temperatur in der Diffusionszelle	T	283,15...353,15 K	0,035 K ^e
Druck in der Diffusionszelle	p	1 bar	0,03 % $\cdot p$ ^f
		2 bar	0,04 % $\cdot p$ ^f
		5 bar	0,05 % $\cdot p$ ^f
		10 bar	0,07 % $\cdot p$ ^f

^a für Argon-Neon bei 10 bar; ^b berechnet nach Gleichung (5.28) für Argon-Neon bei 10 bar; ^c Fertigungstoleranz, vgl. Abschnitt 3.1.2; ^d Unsicherheit der Kalibrierung des Bildaufnahmesystems, vgl. Abschnitt 3.4.3.2; ^e vgl. Abschnitt 3.3.4; ^f 0,01 % + Druckverlust durch pneumatische Dichtung, vgl. Abschnitt 5.2.4.

In Abbildung 5.20 bis Abbildung 5.23 ist die relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_i der schweren Komponente Argon dargestellt. Die Berechnung wurde nach Gleichung (5.18) in Verbindung mit Gleichung (5.26) für das Gaspaar Ar-Ne bei 293,15 K und den Drücken 1, 2, 5 und 10 bar durchgeführt. Für die Messstellen wurde $z = L/3$ für die obere Halbzelle und $z = -L/3$ für die untere Halbzelle gewählt. Aufgetragen sind die Gesamtunsicherheit $\Delta D_{ij}/D_{ij}$ des binären Diffusionskoeffizienten sowie die Beiträge der einzelnen Terme.

Die Diffusionsmessungen beginnen in der oberen Halbzelle bei $x_i = 0$ und in der unteren bei $x_i = 1$. Mit dem Fortschreiten der Diffusion gleichen sich die Molenbrüche in Richtung $x_i = 0,5$ an. Es wird deutlich, dass die Beiträge zur Gesamtunsicherheit aus den Unsicherheiten ΔL für die Höhe der Diffusionszelle sowie Δz für die Festlegung der Messstelle sehr gering sind. Der Beitrag aus der Unsicherheit Δt für die korrekte Festlegung der Startzeit der Diffusion sowie für die Zeitmessung ist nur am Anfang des Diffusionsvorgangs bei niedrigen Drücken von Bedeutung. Der Einfluss verkleinert sich bei den langen Diffusionszeiten der 5 und 10 bar Messungen deutlich. Die Gesamtunsicherheit wird durch die Unsicherheit $\Delta \rho_i$ der Stoffmengendichte bestimmt, welche nach den Gleichungen (5.26) berechnet wird. Dabei ist der Beitrag der Unsicherheit $\Delta \rho_{i0}$ aufgrund der geringen Unsicherheiten der Druck- und Temperaturmessung klein. Auch die Unsicherheiten Δk_{i0} und Δk_{j0} für die Interferenzstreifenordnungen der reinen Komponenten sind kaum von Bedeutung. Bestimmend ist der Beitrag der Unsicherheit Δk_{mix} für die Interferenzstreifenordnung der Mischung, welcher nach Gleichung (5.28) berechnet wird.

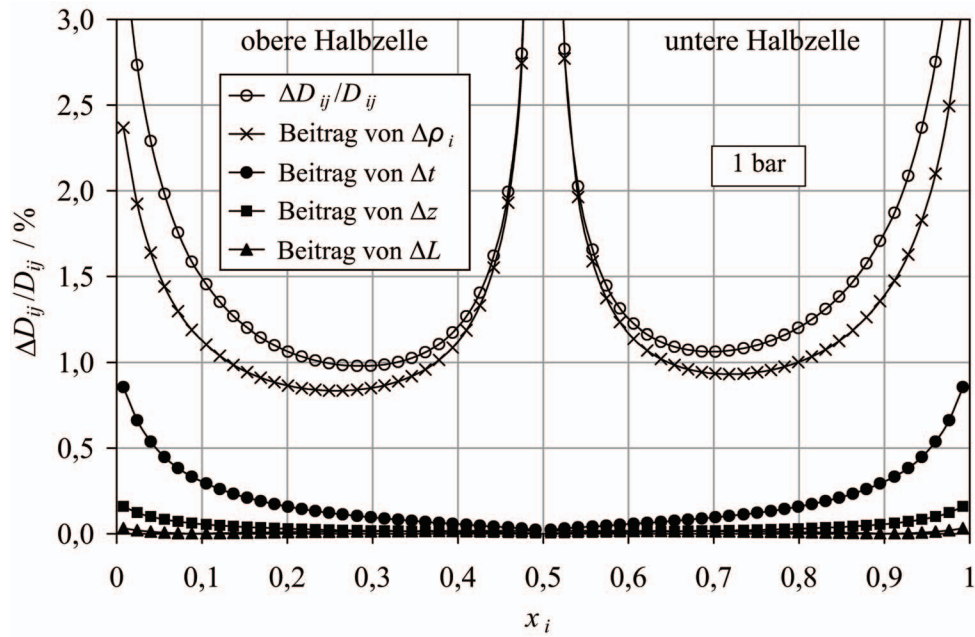


Abbildung 5.20: Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 1 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18)

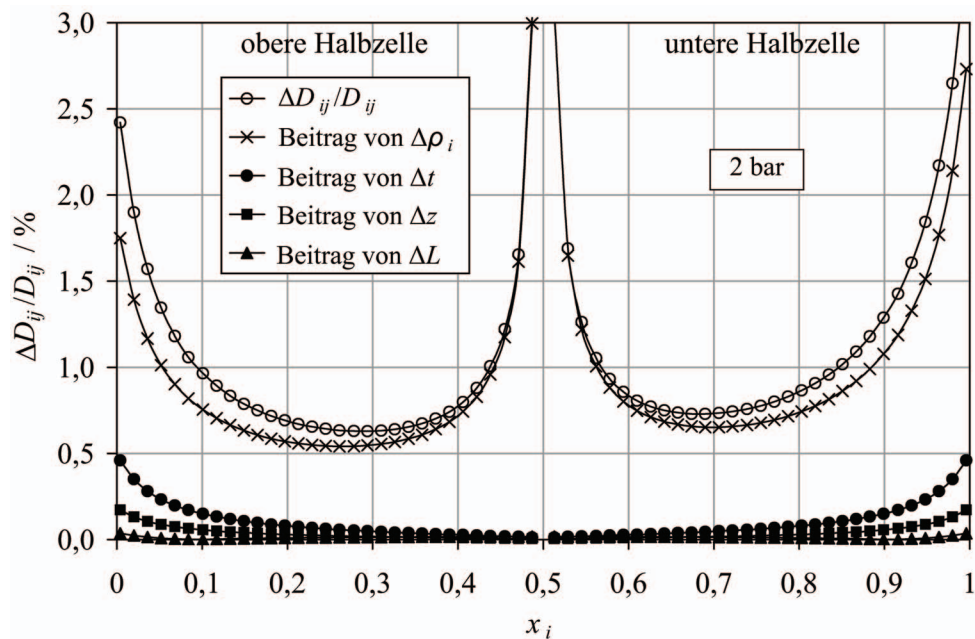


Abbildung 5.21: Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 2 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18)

Die Gesamtunsicherheit $\Delta D_{ij}/D_{ij}$ ist aufgrund des geringen Konzentrationsgradienten am Anfang ($x_i = 1$; $x_i = 0$) und am Ende ($x_i = 0,5$) der Messungen besonders groß, vgl. auch Anhang B.4. Bezogen auf Gleichung (5.18) bedeutet dies, dass für die entsprechenden Molenbruchbereiche der Nenner des letzten Terms gegen null geht und somit die Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung gegen unendlich. In den mittleren Molenbruchbereichen für die beiden Halbzellen werden die Unsicherheiten mit zunehmendem Druck in der Diffusionszelle wesentlich geringer. Die Ursache hierfür liegt in dem größer werdenden Unterschied im Brechungsindex der reinen Gase, vgl. Abbildung 4.2.

Mit diesem vergrößert sich die Differenz ($k_{i0}-k_{j0}$) der Interferenzstreifenordnungen in den Gleichungen (5.26), woraus geringere Unsicherheiten in der Konzentrationsbestimmung resultieren. Des Weiteren ergeben sich mit den Gleichungen (5.26) in der oberen Halbzelle etwas kleinere Unsicherheiten als in der unteren. Dies wird durch die sich unterscheidenden Gleichungen (5.23) zur Ermittlung der Stoffmengendichten bewirkt. Insgesamt sind genaue Diffusionsmessungen mit relativen maximalen Unsicherheiten von etwa $\pm 0,5 \dots 1 \%$ nur in den Molenbruchbereichen $0,1 < x_i < 0,4$ und $0,6 < x_i < 0,9$ zu erwarten.

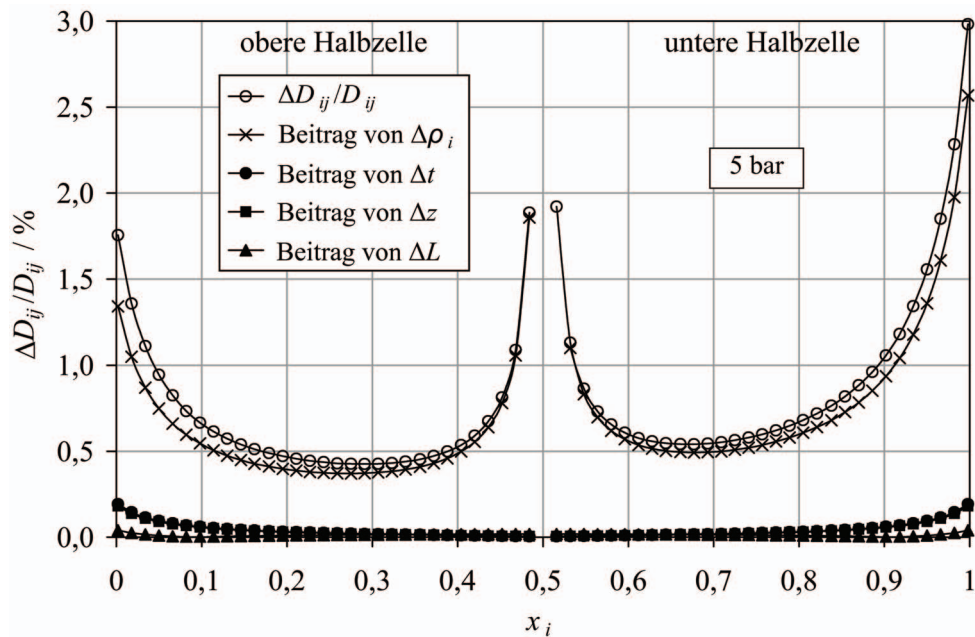


Abbildung 5.22: Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 5 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18)

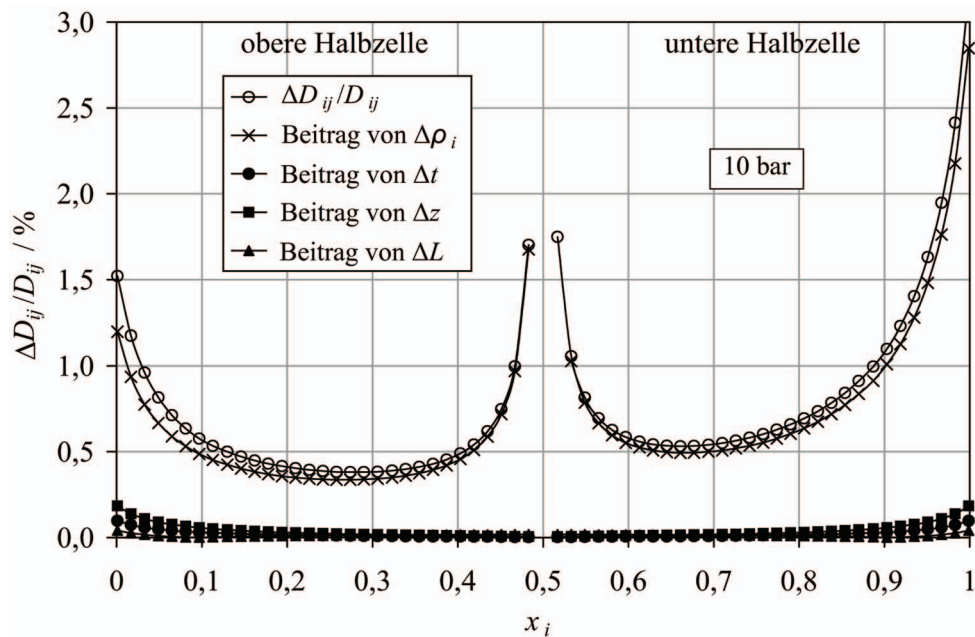


Abbildung 5.23: Relative maximale Unsicherheit der Diffusionsmessungen bei 10 bar und 293,15 K, vgl. Gleichung (5.18)

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine neuartige Apparatur für absolute Messungen des binären Diffusionskoeffizienten in Gasen entwickelt, bei der das klassische Loschmidt-Verfahren mit der holografischen Interferometrie als Gasanalyseverfahren kombiniert ist. Eine kritische Analyse des Schrifttums machte die Schwierigkeit präziser Diffusionsmessungen deutlich und führte zu der Schlussfolgerung, dass das neue Verfahren, im Vergleich zu den bisher verfügbaren Messmethoden, durch eine sehr geringe Unsicherheit charakterisiert ist. Darüber hinaus wird die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten aus einer einzelnen Messreihe für den gesamten Molenbruchbereich erhalten. Die Leistungsfähigkeit der Apparatur, deren Entwicklung einen sehr hohen technischen Aufwand erforderte, wurde am Modell-System Argon-Neon nachgewiesen.

Obwohl bereits von Baranski [1] in der eigenen Arbeitsgruppe Vorarbeiten zum Aufbau der Diffusionsapparatur geleistet wurden, konnten grundsätzliche Probleme bei der Konstruktion und den Messabläufen erst in der vorliegenden Arbeit erfolgreich gelöst werden. Dazu gehörten die Dichtigkeit des Schiebers, die Verwendung von mechanisch stabilen Glasfenstern und die Thermostatisierung der Diffusionszelle. Die hierfür neu aufgebaute Diffusionszelle besteht aus fest übereinander stehenden, quaderförmigen Halbzellen und einem Schieber im Mittelteil. Die Halbzellen werden im getrennten Zustand mit jeweils einem der reinen Gase befüllt, wobei die Abdichtung gegeneinander mit einer pneumatisch wirkenden elastomeren Dichtung gewährleistet wird. Der Schieber wird von außen mittels Magneten und eines Schrittmotors bewegt, um die Halbzellen miteinander zu verbinden und die Diffusion zu starten. Durch diese Konstruktion wird erreicht, dass keine Gleit- oder Schmiermittel eingesetzt werden müssen und Sorptionseffekte vermieden werden, was einen prinzipiellen Vorteil im Vergleich mit den im Schrifttum üblichen Loschmidt-Zellen darstellt. Der nutzbare Druckbereich der neuen Diffusionszelle erstreckt sich von Hochvakuum bis 10 bar. Zur Thermostatisierung im Bereich von 10 bis 80°C wurde ein spezielles, von einer Temperierflüssigkeit durchströmtes Gehäuse entwickelt. Für den Betrieb der Anlage wurden Mess-, Regel- und Befüllsysteme aufgebaut, welche mit Präzisions-Druck- und -Temperatursensoren ausgestattet sind. Des Weiteren wurden umfangreiche Programme zur Prozessvisualisierung und Automatisierung der Messabläufe sowie zur Auswertung der Messungen entwickelt.

Ein Schwerpunkt der Arbeit bestand in der Verbesserung des Gasanalyseverfahrens. Dazu wurde ein zweites System zur holografischen Interferometrie für die obere Halbzelle aufgebaut, wodurch es möglich ist, die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zusammensetzung des Gasgemisches simultan in einem Experiment über den gesamten Molenbruchbereich zu untersuchen. Bei der verwendeten Methode der Echtzeittechnik werden aus einem Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlteilers ein Objektstrahl und ein Referenzstrahl erzeugt, welche anschließend aufgeweitet werden. Der Objektstrahl wird durch die Fenster der jeweiligen Halbzelle geleitet, während der Referenzstrahl ungestört außen vorbei geführt wird. Die Überlagerung beider Wellenfelder resultiert in einem Interferenzstreifengitter, welches in einer Hologrammplatte gespeichert wird. Durch Entwicklung und Fixierung der Hologrammplatte entsteht ein Beugungsgit-

ter, mit dem bei der anschließenden Beleuchtung des Hologramms mit der Referenzwelle die ursprüngliche Objektwelle rekonstruiert wird. Wird der Schieber geöffnet, führt der vertikale Konzentrationsgradient in der Diffusionszelle zur Ausbildung einer Gasmischung, was mit einer Änderung des Brechungsindex verbunden ist. Durch die Interferenz von rekonstruierter und aktueller Objektwelle entsteht ein sich mit der Zeit veränderndes Interferenzstreifenmuster, welches von jeweils einer Kamera in den Messbereichen der Fenster beider Halbzellen aufgezeichnet wird. Aus der ermittelten optischen Weglängenänderung wird der Brechungsindex der Gasmischung und unter Nutzung der Lorentz-Lorenz-Gleichung die Konzentration in der Diffusionszelle als Funktion von Ort und Zeit ermittelt. Zur Bestimmung der absoluten Orte wird eine Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme mittels Maßstäben vorgenommen.

Als Voraussetzung für die spätere Auswertung der Diffusionsmessungen wurden Brechungsindexmessungen an den reinen Komponenten Argon und Neon durchgeführt. Dabei wird der Brechungsindex in Abhängigkeit vom Druck des Gases in der Diffusionszelle bei konstanter Temperatur ermittelt. Aus dem Anstieg des linearen Ausgleichs dieser Werte wird der erste Brechungsvirialkoeffizient A_R des reinen Gases bestimmt. Die Resultate für A_R in der unteren Halbzelle zeigen im Vergleich mit Literaturwerten Abweichungen kleiner als $\pm 0,1\%$, was auch der ermittelten Messunsicherheit entspricht. Die Ergebnisse in der oberen Halbzelle lagen systematisch um $0,5\%$ tiefer, was bei der Auswertung der Diffusionsmessungen berücksichtigt werden musste.

Für die Auswertung wurde die integrierte ideale Diffusionsgleichung, ausgehend vom zweiten Fickschen Gesetz, verwendet. Störungen der idealen Diffusion als Folge von Sorptionseffekten können bei der in dieser Arbeit verwendeten Loschmidt-Zelle vernachlässigt werden. Der Einfluss eines konvektiven Flusses ist für das System aus den nur schwach realen Gasen Argon und Neon als gering einzuschätzen. Die im Rahmen der Auswertung erhaltenen Werte $D_{ij}\rho$ sollten daher durch eine systematische Änderung mit dem Molenbruch charakterisiert sein, welche aus der Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der idealen Diffusionsgleichung resultiert. Die ungenügende Klimatisierung des Laborraumes bewirkt eine periodische Schwingung der Raumtemperatur und eine damit verbundene Hintergrundstreifenverschiebung in den Interferenzbildern. Diese ist den Messwerten überlagert und bereitet Schwierigkeiten, die erwarteten systematischen Änderungen in $D_{ij}\rho$ zu erkennen. Erst nach Lösung dieses Problems können die zusätzlichen Informationen der holografischen Interferometrie, bei der die Konzentration nicht nur an einem Ort, sondern in einem örtlichen Bereich bestimmt wird, in deutlich besserer Weise genutzt werden.

Um die erhaltenen Ergebnisse realistisch beurteilen zu können, wurde eine detaillierte Analyse der Unsicherheiten der Diffusions- und Brechungsindexmessungen unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflussgrößen durchgeführt. Eine solche Analyse wurde bisher von anderen Autoren nur ansatzweise vorgenommen. Die Gesamtunsicherheit für die Diffusionsmessungen wird aufgrund des sehr kleinen Konzentrationsgradienten zu Beginn (Molenbruch $x_i = 0$ und $x_i = 1$) und zum Ende ($x_i = 0,5$) eines Experiments sehr groß, sodass Messwerte aus diesen Molenbruchbereichen nicht in die Auswertung einbezogen werden können. In den mittleren Molenbruchbereichen für die beiden Halbzellen ($0,1 < x_i < 0,4$ und $0,6 < x_i < 0,9$) werden die Unsicherheiten mit zunehmendem Druck in der Diffusionszelle, d. h. mit größer werdendem Brechungsindex-

unterschied der reinen Gase, wesentlich geringer. Insgesamt wird die relative Unsicherheit der Diffusionsmessungen mit $\pm 0,5 \dots 1$ % abgeschätzt.

Zur Untersuchung der Konzentrations- und Druck- bzw. Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurden Messungen bei 293,15 K und Drücken von 1, 2, 5 und 10 bar durchgeführt. Die Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten in der oberen Halbzelle wurden auf Grundlage der Brechungsindexmessungen der reinen Gase korrigiert. Der nicht ideale Schervorgang wurde durch eine Korrektur der Startzeit der Diffusion berücksichtigt, was zu einer Verbesserung der Resultate für die beiden Halbzellen bei kurzen Diffusionszeiten führte. Ein umfangreicher Literaturvergleich mit experimentellen Daten für verschiedene Messverfahren sowie mit theoretisch berechneten Werten zeigt für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bei 1 bar eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb von etwa $\pm 0,5$ %.

Mit wachsendem Molenbruch der schweren Komponente Argon verringert sich der Koeffizient $D_{ij\rho}$ für die Messwerte der vorliegenden Arbeit um durchschnittlich $-0,3$ %. Dieser negative Anstieg für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten steht im Widerspruch zu den experimentellen Daten des Schrifttums, aber auch zu Werten, die mit der kinetischen Theorie verdünnter Gase und mit Hilfe des Theorems der korrespondierenden Zustände berechnet wurden. In der Diskussion konnte dennoch gezeigt werden, dass sich der Diffusionskoeffizient mit Zunahme des Molenbruches der schweren Komponente verkleinern sollte. Dieses Ergebnis wird auch durch neue quantenchemische *ab initio* Rechnungen zur Potenzialfunktion für die Wechselwirkung zwischen Argon und Neon in Verbindung mit verbesserten höheren Näherungen für die kinetische Theorie verdünnter Gase [105] bestätigt.

Die Druck- bzw. Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde für das System Argon-Neon erstmals experimentell untersucht. Die neuen Daten wurden mit Werten verglichen, die mit Hilfe von Beziehungen berechnet wurden, die aus der kinetischen Theorie für dichte binäre Gasmischungen abgeleitet und noch modifiziert wurden. Der Vergleich zeigt, dass Experiment und Theorie gleichermaßen zu einem negativen Anstieg für die Dichteabhängigkeit führen. Der Anstieg für die theoretisch berechneten Werte ist aber zu stark, wie auch im Schrifttum für andere Systeme festgestellt wurde.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten konnte nur unter Verwendung einer ersten Messreihe bei 313,15 K und 10 bar ermittelt werden, da ein Defekt der pneumatischen Dichtung zur Blockierung des Schiebers der Diffusionszelle führte. Die Absolutwerte der Messreihe stimmen, unter Berücksichtigung der bei 293,15 K ermittelten Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, mit den meisten Literaturdaten innerhalb von $\pm 0,5$ % überein. Auch bei 313,15 K resultiert eine negative Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Der mit einem erheblichen Zeitaufwand verbundene Wiederaufbau der Diffusionsmessanlage und ihre Justierung konnten innerhalb der begrenzten Projektlaufzeit nicht mehr realisiert werden. Im Zusammenhang mit dem erforderlichen Neuaufbau der holografischen Interferometer soll auch die Ursache der systematischen Abweichung der Brechungsindexmessungen in der oberen Halbzelle untersucht werden.

Zukünftig sollen Messungen am System Krypton-Helium vorgenommen werden, da dieses, verglichen mit dem System Argon-Neon, durch größere Unterschiede im Bre-

chungsindex und in den molaren Massen charakterisiert ist. Für Krypton-Helium sollte in Verbindung mit geringeren Messunsicherheiten auch eine größere Konzentrationsabhängigkeit für den binären Diffusionskoeffizienten gefunden werden. Hierdurch sowie durch parallele theoretisch gestützte Rechnungen in der eigenen Arbeitsgruppe sollen die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen neuen Ergebnisse zur negativen Molenbruchabhängigkeit noch deutlicher untermauert werden.

Des Weiteren sollen Messungen an den Systemen Ammoniak-Helium und Ammoniak-Wasserstoff durchgeführt werden, welche Arbeitsfluide in Diffusions-Absorptionskältemaschinen mit Partialdruck ausgleichendem Hilfsgaskreislauf sind. Der durch Diffusion hervorgerufene Dichteunterschied zwischen ammoniakreichem und -armem Hilfsgas ist die treibende Kraft des Verdampfungsprozesses und somit entscheidend für die Funktion der Kältemaschine. Bei diesen Gaspaaren ist der Brechungsindexunterschied etwa genauso groß wie bei Argon-Neon, weshalb bei erhöhten Drücken gearbeitet werden sollte, um geringe Messunsicherheiten zu erreichen. Zur Durchführung der Messungen sind noch einige Umbauten an der Diffusionszelle hinsichtlich der chemischen Beständigkeit der verwendeten Dicht- und Klebstoffe erforderlich, wofür die meisten Komponenten bereits beschafft wurden.

Für eine umfassende Untersuchung der Druck- bzw. Dichteabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist die Weiterentwicklung der Diffusionszelle zu einer Hochdruck-Apparatur sinnvoll. Die Wandstärke der Zelle wurde fertigungsbedingt überdimensioniert. Für eine höhere Druckbeaufschlagung sind die Belastbarkeit der pneumatischen Dichtung zu prüfen, die Membran- und Magnetventile auszutauschen sowie geeignete Absolutdruckaufnehmer einzusetzen. Bei großen Drücken ist die Diffusion in Mischungen mit Kohlenwasserstoffen von großem industriellen Interesse. So wird die Verpressung von Kohlendioxid und Stickstoff in tief liegende, für den Abbau unzugängliche Kohleflöze zur Methangewinnung (ECBM - Enhanced Coal Bed Methane) sowie zur Steigerung der Förderung in Erdgasfeldern (EGR - Enhanced Gas Recovery) genutzt. Die molekulare Diffusion führt hierbei zu einer ungewollten Vermischung der Gase. Zur Vorhersage der Transportvorgänge mit Simulationsmodellen werden genaue Werte der Diffusionskoeffizienten benötigt.

Anhang A Grundlagen der holografischen Interferometrie

In diesem Anhang sind Methoden und mathematische Grundlagen der holografischen Interferometrie zusammengestellt. Weiterführende Informationen enthalten die Monografien [77-80].

A.1 Methoden der holografischen Interferometrie

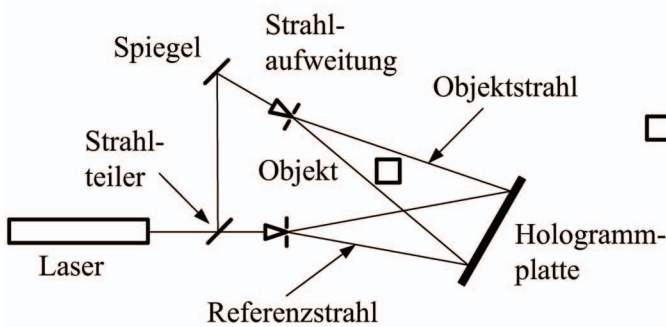
Zum Verständnis der komplexen Vorgänge bei der holografischen Interferometrie soll die verwendete Methode im Vergleich mit anderen näher beschrieben werden. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der wichtigsten Kriterien für die Einteilung in verschiedene Methoden.

Tabelle A.1: Übersicht zu verschiedenen Methoden der holografischen Interferometrie

Kriterium	Methode in dieser Arbeit	andere Methoden
Strahlteilung	Zweistrahlholografie	Einstrahlholografie, Multistrahlholografie
Objekt	Durchlichtholografie	Auflichtholografie
Aufnahme	Echtzeittechnik	Doppelbelichtungstechnik, Zeitmittelungstechnik
Dicke der lichtempfindlichen Schicht	Volumenhologramm	Flächenhologramm
Beleuchtungsrichtung	Transmissionshologramm	Reflexionshologramm
Beugungswirkungsgrad	Amplitudenhologramm	Phasenhologramm
Aufzeichnungsmaterial	Hologrammplatte	digitaler Sensor

Eine erste Einteilung erfolgt nach der Strahlteilung. Teilt man den Ausgangsstrahl eines Lasers in zwei kohärente Strahlen, die dann aufgeweitet werden, spricht man von der Zweistrahlholografie, welche auch als off-axis-Technik bezeichnet wird, vgl. Abbildung A.1 (a). Im einfacheren Fall der Einstrahlholografie, der sogenannten in-line-Technik, wird ein aufgeweiteter Laserstrahl direkt auf das Objekt gerichtet, hinter dem sich die Hologrammplatte befindet, vgl. Abbildung A.1 (b). Das vom Objekt ungestörte Licht entspricht dabei der Referenzwelle und das vom Objekt beeinflusste Licht der Objektwelle. Bei der Einstrahlholografie fallen alle drei Beugungsordnungen, vgl. Abbildung 2.18, in einer Ebene zusammen, woraus sich ein eingeschränkter Anwendungsbereich ergibt. Bei der Multistrahlholografie werden mehr als eine Objekt- und/oder Referenzwelle benutzt.

(a) Zweistrahlholografie



(b) Einstrahlholografie

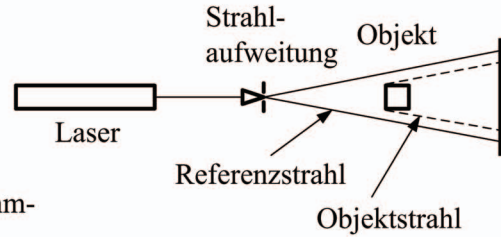


Abbildung A.1: Aufbau einer (a) Zweistrahlholografie und einer (b) Einstrahlholografie bei transparenten Objekten

Die in Abbildung A.1 dargestellten Anordnungen eignen sich für die Untersuchung von transparenten Medien, welche sich beispielsweise in einer durch Fenster zugänglichen Kammer befinden. Dabei wird das Objekt durchstrahlt und die Objektwelle hinsichtlich ihrer Phase beeinflusst. Dies bezeichnet man als Durchlichtholografie oder Interferometrie transparenter Phasenobjekte. Die Phasenänderung wird durch eine optische Weglängenänderung und diese wiederum durch eine Brechungsindexänderung des Mediums verursacht. Diese Änderung des Brechungsfeldes kann durch verschiedene Vorgänge ausgelöst werden, z. B. durch Diffusion, Konvektion, Wärmeleitung oder chemische Reaktionen. Bei opaken Objekten bildet diffus reflektiertes Licht die Objektwelle, welche von einem zusätzlichen Spiegel auf die Hologrammplatte gelenkt werden kann. Mit dieser sogenannten Auflichtholografie können im Gebiet der Materialprüfung Verschiebungen, Deformationen und Schwingungszustände von mechanischen Bauteilen untersucht werden.

Bei der Doppelbelichtungstechnik werden zwei verschiedene Zustände des Objekts nacheinander in einem Hologramm gespeichert. Die anschließende Rekonstruktion führt zu einem Interferenzbild, welches die Änderungen der Zustände des Objekts widerspiegelt. Die Zeitmittelungstechnik wird bei der Untersuchung von Schwingungszuständen diffus reflektierender Objekte angewendet. Dabei wird während der Belichtung die schwingende Oberfläche holografisch aufgezeichnet. Die anschließende Rekonstruktion macht die Schwingungsamplituden sichtbar. Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode der Echtzeittechnik wird nur der ungestörte Ausgangszustand des Objekts in der Hologrammplatte gespeichert. Nach der Entwicklung und Fixierung des Hologramms wird dieses exakt in seine Aufnahmeposition rückpositioniert. Die Interferenz der immer noch unveränderten Objektwelle mit der rekonstruierten, um π phasenverschobenen Objektwelle führt zur Auslöschung der Wellen, d. h. zu einem Interferenzbild mit gleichmäßiger dunkler Intensität. Dieses sogenannte Nullfeld entspricht einem Interferenzstreifen unendlicher Breite. Eintretende instationäre Veränderungen des Objekts können jetzt in Echtzeit in Form von sich ausbildenden Interferenzstreifen beobachtet werden.

Ein weiteres Unterscheidungskriterium für Hologramme ist die Dicke s der lichtempfindlichen Schicht, verglichen mit der Gitterkonstante g des Hologramms. Es gelten folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned} s \gg g &: \text{Volumenhologramm,} \\ s \ll g &: \text{Flächenhologramm.} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Die Dicke s der lichtempfindlichen Schicht der hier eingesetzten Hologrammplatten beträgt gemäß Abschnitt 3.5.1 etwa $7,5 \mu\text{m}$. In Anhang B.1.3 wird die Gitterkonstante g mit rund $1 \mu\text{m}$ ermittelt, vgl. auch Gleichung (2.34). In dieser Arbeit werden also Volumenhologramme verwendet, welche einen höheren Beugungswirkungsgrad als Flächenhologramme aufweisen. Des Weiteren können bei Flächenhologrammen leichter höhere Beugungsordnungen entstehen, welche die rekonstruierte Objektwelle stören.

Mit den in Abbildung A.1 dargestellten Anordnungen werden Transmissionshologramme hergestellt, bei denen Objekt- und Referenzwelle von derselben Seite auf die lichtempfindliche Schicht treffen. Durch die Interferenz beider Wellen entsteht ein Gitter aus parallelen hellen und dunklen Interferenzstreifen, welches senkrecht zur Hologrammplattenoberfläche steht, vgl. Abbildung A.2 (a). Erfolgt die Beleuchtung von gegenüberliegenden Seiten, resultiert ein Reflexionshologramm, bei dem die Gitterebenen parallel zur Hologrammplattenoberfläche ausgebildet sind, vgl. Abbildung A.2 (b). Reflexionshologramme können nur in Volumenhologrammen erzeugt werden. In dieser Arbeit werden Transmissionshologramme verwendet.

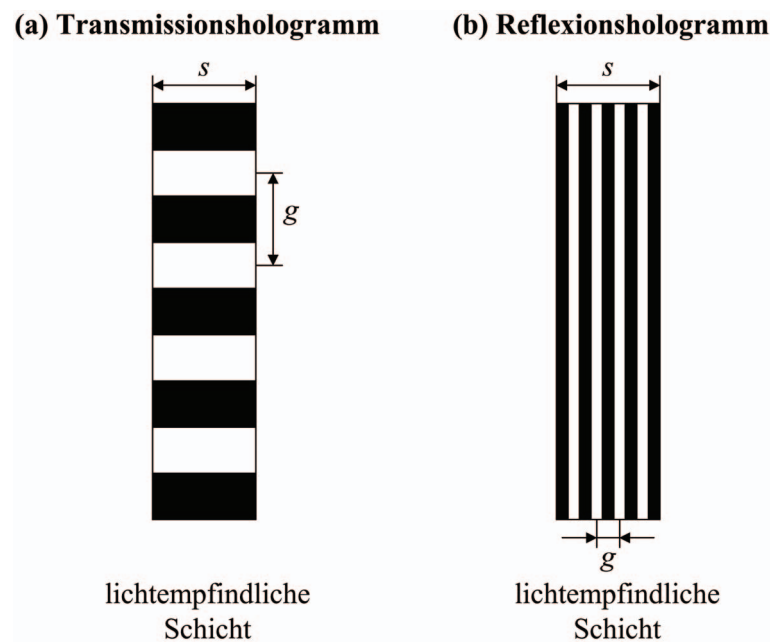


Abbildung A.2: Interferenzstreifengitter bei einem (a) Transmissions- und einem (b) Reflexionshologramm

Durch Entwicklung und Fixierung der Hologrammplatte werden die belichteten Stellen in metallisches Silber umgewandelt und somit lichtundurchlässig. Während der Rekonstruktion wird daher die Intensität der Referenzwelle abgeschwächt, was zu einer Änderung der Amplitude führt. Derartige Hologramme werden als Amplitudenhologramme bezeichnet. Die Änderung der Amplitude hat einen Einfluss auf den Beugungswirkungsgrad, welcher definiert ist als das Verhältnis der Intensitäten von rekonstruierter Objektwelle und Referenzwelle. Bei Volumen-Transmissions-Amplitudenhologrammen

beträgt dieser lediglich maximal 3,7 % [79]. Anstatt fixiert können die entwickelten Hologramme auch gebleicht werden. Dabei werden die Silberkristalle aus der lichtempfindlichen Schicht entfernt, wodurch diese wieder lichtdurchlässig wird. Das Beugungsgitter besteht dann einerseits aus unbelichtetem Silberbromid in Gelatine, vgl. nächster Absatz, und andererseits aus reiner Gelatine auf den belichteten Stellen. Durch den unterschiedlichen Brechungsindex dieser Substanzen wird die auftreffende Referenzwelle hinsichtlich ihrer Phase moduliert. Derartige Hologramme werden als Phasenhologramme bezeichnet und erreichen theoretisch einen maximalen Beugungswirkungsgrad von 100 %. Ein großer Beugungswirkungsgrad führt zu einer größeren Helligkeit des rekonstruierten Bildes. Für künstlerische Zwecke hergestellte Hologramme müssen zur Betrachtung unter Tageslicht generell gebleicht werden. Bei den hier durchgeführten wissenschaftlichen Arbeiten, bei denen ein Laser zur Beleuchtung eingesetzt wird, ist auch die Verwendung von Amplitudenhologrammen möglich. Bei der Zweistrahlholografie wird das Intensitätsverhältnis zwischen Referenz- und Objektwelle mittels eines variablen Strahlteilers variiert, sodass ein maximaler Kontrast in den Interferenzstreifenbildern erhalten wird.

Die vorangegangene Beschreibung bezieht sich auf die Speicherung des Interferenzstreifengitters in einer Hologrammplatte. Hierbei besteht die lichtempfindliche Schicht aus Silberhalogenidkristallen in Gelatine und befindet sich auf einem Glaträger. Nähere Informationen zum verwendeten holografischen Material enthält Abschnitt 3.5.1. Als lichtempfindliche Schicht kann jedoch auch ein CCD- oder CMOS-Sensor benutzt werden, welcher ein digitales Signal liefert, das zur eingestrahnten Lichtmenge proportional ist. Bei dieser Methode, welche als digitale holografische Interferometrie (DHI) bezeichnet wird, erfolgt eine digitale Aufzeichnung des Interferenzstreifenmusters mit anschließender numerischer Rekonstruktion des Wellenfeldes auf Grundlage der skalaren Beugungstheorie. Führt eine Veränderung des Objekts zu einer Phasenänderung der Objektwelle, wird die örtlich verschiedene Phasendifferenz zwischen aktueller und rekonstruierter Objektwelle von einem Programm berechnet und ausgewertet. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, dass die zeitaufwendige Entwicklung und Fixierung der Hologrammplatte entfällt, das Speichermedium nicht aus dem Strahlengang entfernt und wieder rückpositioniert werden muss und der digitale Sensor beliebig oft verwendbar ist. Aufgrund der Mindestgröße der Pixel liegt die Auflösung der Sensoren jedoch bei weniger als 100 Linienpaaren/mm, was dazu führt, dass die digitale holografische Interferometrie nicht ohne Weiteres mit einer Zweistrahlholografie kombiniert werden kann, vgl. Abbildung A.1 (a). Bestimmt durch den Auftreffwinkel zwischen Objekt- und Referenzwelle auf die lichtempfindliche Schicht wird in der vorliegenden Arbeit mit einer Auflösung von ca. 1000 Linienpaaren/mm gearbeitet, vgl. Anhang B.1.3.

A.2 Mathematische Grundlagen der holografischen Interferometrie

A.2.1 Licht als elektromagnetische Welle

Das Laserlicht wird als transversale elektromagnetische Welle mit räumlicher und zeitlicher Variation der Amplitude der elektrischen Feldstärke E beschrieben. Für eine harmonische Welle erhält man nach den maxwellschen Gleichungen:

$$E(y, t) = E_0 \cos(ky - \omega t). \quad (\text{A.2})$$

Hierin ist E_0 die Amplitude der Oszillation, k die Wellenzahl, y die Ausbreitungsrichtung der Welle und t die Zeit. Die Wellenzahl k ist definiert als:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (\text{A.3})$$

Die Kreisfrequenz ω ergibt sich aus der Frequenz f :

$$\omega = 2\pi f. \quad (\text{A.4})$$

Abbildung A.3 zeigt die Momentaufnahme einer Lichtwelle mit der Ausbreitungsrichtung y .

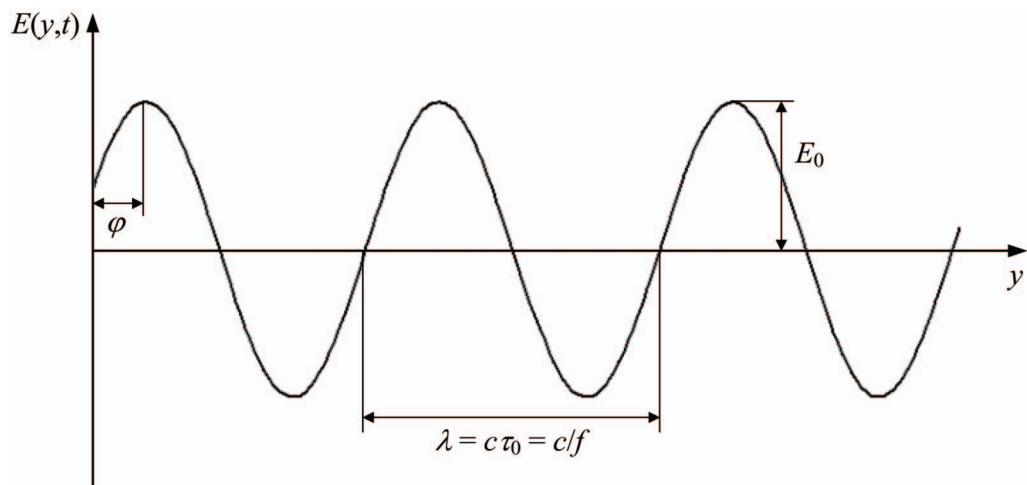


Abbildung A.3: Momentaufnahme der räumlichen Ausbreitung einer Lichtwelle

Die Wellenlänge λ entspricht dem kürzesten Abstand zwischen zwei Punkten gleicher Phase. Die Phase einer Welle gibt an, in welchem Abschnitt innerhalb einer Periode sich die Welle zu einem Referenzzeitpunkt und -ort befindet. Sie entspricht in Gleichung (A.2) dem Term $(ky - \omega t)$. Die Periodendauer τ_0 ist die Zeit, die benötigt wird, um einen Weg der Länge λ mit der Lichtgeschwindigkeit c zurückzulegen:

$$\tau_0 = \frac{\lambda}{c} = \frac{1}{f}. \quad (\text{A.5})$$

Die relative Phase φ soll im Folgenden die Abweichung des Amplitudenmaximums vom Ursprung der Welle ($y = 0$, $t = 0$) kennzeichnen, vgl. Abbildung A.3. Für Gleichung (A.2) resultiert:

$$E(y, t) = E_0 \cos(ky - \omega t + \varphi). \quad (\text{A.6})$$

Nach Einsetzen der Gleichungen (A.3), (A.4) und (A.5) in Gleichung (A.6) wird die räumliche und zeitliche Abhängigkeit der elektromagnetischen Welle deutlich:

$$E(y, t) = E_0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} y - \frac{2\pi}{\tau_0} t + \varphi\right). \quad (\text{A.7})$$

Die Amplitude E_0 der Transversalwelle schwingt rechtwinklig zur Ausbreitungsrichtung in der sogenannten Polarisationsrichtung. Im Falle einer festen Schwingungsebene spricht man von linear polarisiertem Licht. Bei der in Abbildung A.3 gewählten Darstellung entspricht die Polarisationssebene der Ebene des Papiers.

Gleichung (A.6) kann mit der folgenden Beziehung für einen beliebigen Winkel α

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha \quad (\text{A.8})$$

in die komplexe Schreibweise überführt werden, wobei nur der Realteil berücksichtigt wird:

$$E(y, t) = E_0 e^{i(ky - \omega t + \varphi)}. \quad (\text{A.9})$$

Da die Frequenz einer Lichtwelle im Bereich von 10^{14} Hz liegt, kann diese nicht direkt beobachtet werden bzw. würde eine Messung zu einer zeitlichen Mittelung mehrerer Schwingungsperioden führen. Daher kann der Term ωt weggelassen werden, und für die Wellengleichung resultiert:

$$E(y, t) = E_0 e^{i(ky + \varphi)}. \quad (\text{A.10})$$

A.2.2 Interferenz von Objekt- und Referenzwelle

Im diesem Abschnitt wird die Interferenz zweier dreidimensionaler ebener Wellen betrachtet:

$$\begin{aligned} \text{Objektwelle: } E_O(\mathbf{r}, t) &= E_{0O} e^{i(\mathbf{k}_O \cdot \mathbf{r} + \varphi_O)}, \\ \text{Referenzwelle: } E_R(\mathbf{r}, t) &= E_{0R} e^{i(\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r} + \varphi_R)}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Hierin ist \mathbf{k} der Wellenzahlvektor und \mathbf{r} der Ortsvektor:

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z), \quad \mathbf{r} = (x, y, z). \quad (\text{A.12})$$

Eine ebene Welle ist zu einer festen Zeit durch eine konstante Phase in allen Ebenen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung gekennzeichnet. Im Folgenden sollen die Wellen außerdem kohärent und gleich linear polarisiert sein sowie die gleiche Frequenz besitzen. Die Richtung der Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_O und \mathbf{k}_R , die Amplituden E_{0O} und E_{0R} sowie die Phasen φ_O und φ_R sollen jedoch unterschiedlich sein. Durch Superposition resultiert folgendes Wellenfeld:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= E_O(\mathbf{r}, t) + E_R(\mathbf{r}, t) \\ &= E_{0O} e^{i(\mathbf{k}_O \cdot \mathbf{r} + \varphi_O)} + E_{0R} e^{i(\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r} + \varphi_R)}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Die Intensität I berechnet sich aus dem Quadrat der elektrischen Feldstärke:

$$I = |E|^2 = |E_O(\mathbf{r}, t) + E_R(\mathbf{r}, t)|^2 = (E_O + E_R)(E_O^* + E_R^*). \quad (\text{A.14})$$

Der Zeiger $*$ entspricht der konjugiert komplexen Welle. Es resultiert:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}, t) &= (E_{0O} e^{i(\mathbf{k}_O \cdot \mathbf{r} + \varphi_O)} + E_{0R} e^{i(\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r} + \varphi_R)})(E_{0O} e^{-i(\mathbf{k}_O \cdot \mathbf{r} + \varphi_O)} + E_{0R} e^{-i(\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r} + \varphi_R)}) \\ &= E_{0O}^2 + E_{0R}^2 + 2E_{0O}E_{0R} \cos(2\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} + 2\varphi'), \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

mit:

$$\mathbf{k}' = \frac{\mathbf{k}_O - \mathbf{k}_R}{2}, \quad \varphi' = \frac{\varphi_O - \varphi_R}{2}. \quad (\text{A.16})$$

Mit der folgenden Beziehung

$$\cos \alpha = 2 \cos^2(\alpha/2) - 1 \quad (\text{A.17})$$

wird aus Gleichung (A.15):

$$I(\mathbf{r}, t) = (E_{0O} - E_{0R})^2 + 4E_{0O}E_{0R} \cos^2(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} + \varphi'). \quad (\text{A.18})$$

Im speziellen Fall gleich großer Amplituden $E_{0O} = E_{0R} = E_0$ resultiert folgende Intensitätsverteilung:

$$I(\mathbf{r}, t) = 4E_0^2 \cos^2(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} + \varphi'). \quad (\text{A.19})$$

Hierbei wird deutlich, dass das resultierende Interferenzstreifengitter, welches in der lichtempfindlichen Schicht gespeichert wird, vgl. Abbildung 2.17, bei genauer Betrachtung einem Cosinusgitter entspricht, dessen Intensität von der Phasendifferenz φ' abhängt. Bei der Holografie werden daher die Phaseninformationen in Intensitätsinformationen umgewandelt und gespeichert.

Ersetzt man die elektrische Feldstärke in Gleichung (A.15) durch die Intensitäten, erhält man:

$$I(\mathbf{r}, t) = I_O + I_R + 2\sqrt{I_O I_R} \cos(2\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} + 2\varphi'). \quad (\text{A.20})$$

Für den Kontrast des Interferenzstreifengitters gilt unter Nutzung dieser Gleichung folgender Zusammenhang:

$$K = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2\sqrt{I_O I_R}}{I_O + I_R}. \quad (\text{A.21})$$

Ein Kontrast nahe eins ergibt sich, wenn die Intensitäten von Objekt- und Referenzwelle etwa gleich sind. Für die Belichtung von Volumenhologrammen werden Verhältnisse von $I_O:I_R = 1:1 \dots 1:3$ empfohlen. In dieser Arbeit erwies sich ein Intensitätsverhältnis von 1:3 am günstigsten, welches mit Hilfe eines variablen Strahlteilers eingestellt wird.

A.2.3 Speicherung des Interferenzstreifengitters

Zur Speicherung des Interferenzstreifengitters in der lichtempfindlichen Schicht, vgl. Abbildung 2.17, wird die Hologrammplatte belichtet. Die Belichtungsenergie E_B berechnet sich aus der Belichtungszeit t_B und der Intensität I :

$$E_B = t_B I. \quad (\text{A.22})$$

Durch Entwicklung und Fixierung entsteht ein Amplitudenhologramm, dessen Transmission T_A charakteristisch von der Belichtungsenergie E_B abhängt, wie in Abbildung A.4 dargestellt ist. Der nahezu lineare Bereich der Kurve, welcher als Arbeitsbereich genutzt wird, entspricht:

$$T_A = \alpha - \beta E_B = \alpha - \beta t_B I. \quad (\text{A.23})$$

Hierbei repräsentiert α eine konstante Grundtransmission, und β ist der positive Wert des Anstiegs der Kurve. Für die Belichtung ergibt sich durch Einsetzen der Intensitätsverteilung aus Gleichung (A.14) folgende Amplitudentransmission:

$$\begin{aligned} T_A &= \alpha - \beta t_B |E_O(\mathbf{r}, t) + E_R(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &= \alpha - \beta t_B (E_O E_O^* + E_R E_R^* + E_O^* E_R + E_O E_R^*). \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Eine auf die Hologrammplatte auftreffende cosinusförmige Welle wird entsprechend dieser Amplitudentransmissionskurve moduliert. Wird hierbei der lineare Bereich verlassen, bleibt die Cosinusform der transmittierten Welle nicht erhalten. Hierdurch entstehen höhere Beugungsordnungen, welche sich störend der rekonstruierten Objektwelle überlagern. Um solche Störungen zu vermeiden, muss die geeignete Belichtungsenergie E_{B0} durch die Wahl der Belichtungszeit experimentell ermittelt werden, damit eine mitt-

lere Amplitudentransmission von $T_{A0} = 0,5$ erreicht wird. In Abschnitt 3.5.1 ist die mögliche Ermittlung der korrekten Belichtungszeit anhand der Schwärzungskurve des verwendeten holografischen Materials beschrieben. Die Schwärzungskurve beschreibt die optische Dichte D_{opt} als Funktion der Belichtungsenergie E_B . Mit $T_{A0} = 0,5$ ergibt sich für D_{opt} :

$$D_{\text{opt}} = \log \frac{1}{T_{A0}^2} = 0,6. \quad (\text{A.25})$$

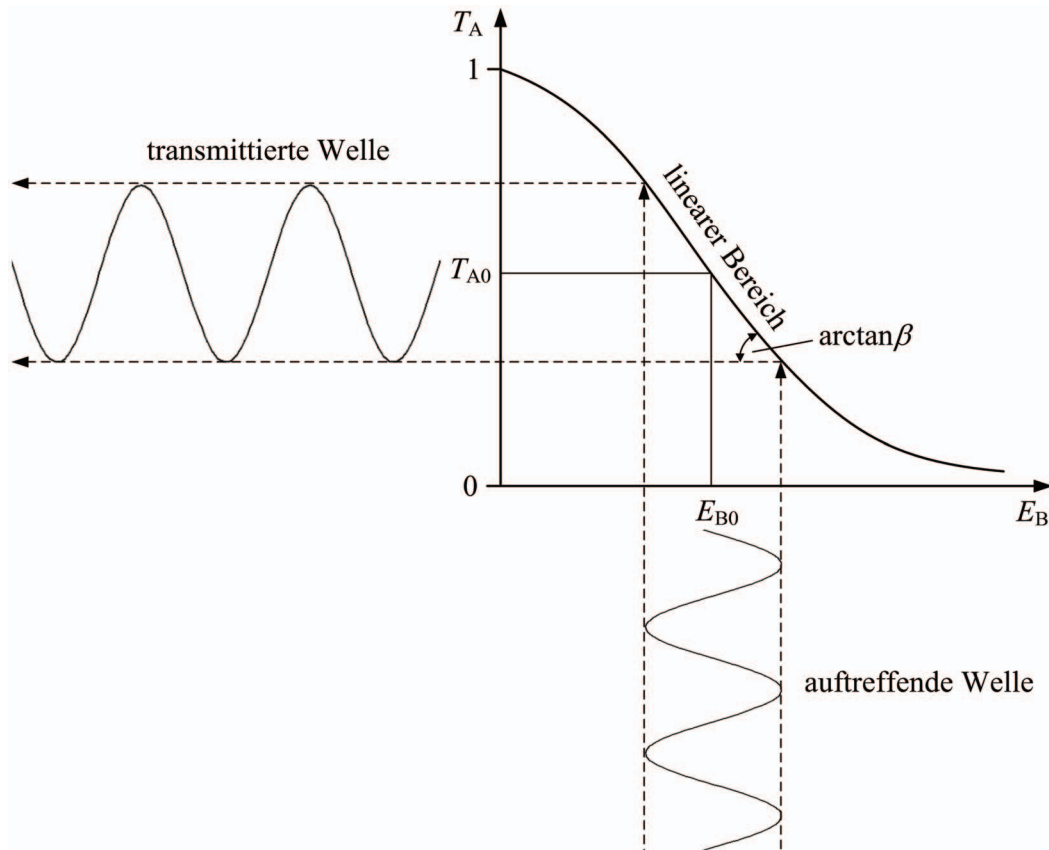


Abbildung A.4: Amplitudentransmission T_A einer Hologrammplatte als Funktion der Belichtungsenergie E_B

A.2.4 Rekonstruktion der Objektwelle

Die Beleuchtung des Hologramms mit der Referenzwelle führt zur Rekonstruktion der ursprünglichen Objektwelle, vgl. Abbildung 2.18, wobei die Referenzwelle durch die Amplitudentransmission T_A gemäß Gleichung (A.24) moduliert wird:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{rek}} &= T_A E_R(\mathbf{r}, t) \\
 &= \alpha E_R - \beta t_B E_R \left(E_O E_O^* + E_R E_R^* + E_O^* E_R + E_O E_R^* \right) \\
 &= \left[\alpha - \beta t_B \left(|E_O|^2 + |E_R|^2 \right) \right] E_R \quad \text{0. Beugungsordnung} \\
 &\quad - \beta t_B E_R^2 E_O^* \quad \text{−1. Beugungsordnung} \\
 &\quad - \beta t_B |E_R|^2 E_O \quad \text{+1. Beugungsordnung}
 \end{aligned} \tag{A.26}$$

Der erste Term der rekonstruierten Welle E_{rek} entspricht der 0. Beugungsordnung und stellt die durch die mittlere Amplitudentransmission T_{A0} abgeschwächte Referenzwelle E_R dar. T_{A0} ist gegeben durch:

$$T_{A0} = \alpha - \beta t_B \left(|E_O|^2 + |E_R|^2 \right). \tag{A.27}$$

Der zweite Term ist die −1. Beugungsordnung und repräsentiert, abgesehen von einem Faktor, die konjugiert komplexe Objektwelle E_O^* . Der dritte Term, d. h. die +1. Beugungsordnung, entspricht der ursprünglichen Objektwelle E_O , multipliziert mit einem reinen Intensitätsterm. Um diese ungestört beobachten zu können, müssen die Beugungsordnungen räumlich voneinander getrennt werden. Dies wird bei der Zweistrahlholografie durch einen ausreichend großen Winkel zwischen Objekt- und Referenzwelle beim Auftreffen auf die Hologrammplatte realisiert, was bei der Einstrahlholografie unter Umständen problematisch ist, vgl. Abbildung A.1.

A.2.5 Interferenz von rekonstruierter und aktueller Objektwelle

Bei der holografischen Interferometrie überlagert sich die rekonstruierte mit der aktuellen Objektwelle, deren Phase durch den Diffusionsvorgang verändert wird, vgl. Abbildung 2.19. Die rekonstruierte Objektwelle E_{rekO} ist gemäß Gleichung (A.26) charakterisiert durch:

$$E_{\text{rekO}}(\mathbf{r}, t) = -\beta t_B |E_R|^2 E_O(\mathbf{r}, t). \tag{A.28}$$

Das negative Vorzeichen berücksichtigt eine zusätzliche Phasenverschiebung der rekonstruierten Objektwelle um π , wobei gilt:

$$e^{i\pi} = -1. \tag{A.29}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (A.11) ergibt sich für die rekonstruierte Objektwelle mit ihrer räumlichen Phasenverteilung $\varphi(\mathbf{r})$:

$$E_{\text{rekO}}(\mathbf{r}, t) = -\beta t_B |E_R|^2 E_{00} e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}))} = \beta t_B |E_R|^2 E_{00} e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}) + \pi)}. \quad (\text{A.30})$$

Die aktuelle Objektwelle E_O ist durch eine zusätzliche Phasenverschiebung $\Delta\varphi(\mathbf{r}, t)$ charakterisiert, welche durch den sich mit Zeit und Ort ändernden Brechungsindexgradienten als Folge der Diffusion hervorgerufen wird:

$$E_O(\mathbf{r}, t) = E_{00} e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}) + \Delta\varphi(\mathbf{r}, t))}. \quad (\text{A.31})$$

Durch Superposition beider Wellenfelder erhält man die sich mit der Zeit verändernde Intensitätsverteilung des Interferenzstreifenmusters:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}, t) &= |E_{\text{rekO}}(\mathbf{r}, t) + E_O(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &= (E_{\text{rekO}} E_{\text{rekO}}^* + E_O E_O^* + E_O E_{\text{rekO}}^* + E_O^* E_{\text{rekO}}) \\ &= A^2 + B^2 + AB e^{i(\Delta\varphi(\mathbf{r}, t) - \pi)} + AB e^{-i(\Delta\varphi(\mathbf{r}, t) - \pi)} \\ &= (A - B)^2 + 2AB [1 - \cos(\Delta\varphi(\mathbf{r}, t))], \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

mit folgenden Amplituden:

$$\begin{aligned} \text{rekonstruierte Objektwelle: } A &= \beta t_B |E_R|^2 E_{00}, \\ \text{aktuelle Objektwelle: } B &= E_{00}. \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Diese Intensität ist eine periodische Funktion mit der Periode 2π . Eine minimale Intensität, d. h. dunkle Interferenzstreifen, ergibt sich nach Gleichung (A.32) für $\Delta\varphi$ mit geradzahigen Vielfachen von π :

$$I_{\min} = (A - B)^2 \quad \text{für} \quad \Delta\varphi = 2m\pi, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.34})$$

Entsprechend erhält man bei der Superposition der unveränderten aktuellen ($\Delta\varphi = 0$) und der rekonstruierten Objektwelle ein Interferenzbild mit gleichmäßiger dunkler Intensität, welches als Nullfeld bezeichnet wird. Eine maximale Intensität, d. h. helle Interferenzstreifen, resultiert für ungeradzahige Vielfache von π :

$$I_{\max} = (A + B)^2 \quad \text{für} \quad \Delta\varphi = (2m + 1)\pi, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.35})$$

Der Kontrast wird analog zu Gleichung (A.21) berechnet:

$$K = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2AB}{A^2 + B^2}. \quad (\text{A.36})$$

Das Verhältnis der Intensitäten von rekonstruierter Objektwelle I_{rekO} und Referenzwelle I_{R} entspricht dem maximal erreichbaren Beugungswirkungsgrad η des Amplitudenhologramms [79]:

$$\eta = \frac{I_{\text{rekO}}}{I_{\text{R}}} = 3,7 \%. \quad (\text{A.37})$$

Bei der Aufnahme des Hologramms wird zwischen Objekt- und Referenzwelle ein Intensitätsverhältnis von 1:3 gewählt, vgl. Gleichung (A.21). Aufgrund des geringen Beugungswirkungsgrades beträgt die Intensität bzw. Amplitude B der aktuellen Objektwelle ein Vielfaches der Amplitude A der rekonstruierten Objektwelle. Daher wird die Intensität der Referenzwelle bei der Rekonstruktion mittels eines variablen Strahlteilers noch weiter erhöht und auf ein Vielfaches der aktuellen Objektwelle eingestellt, um ein Verhältnis von $A:B$ nahe eins und somit einen guten Kontrast zu erhalten. Im speziellen Fall gleich großer Amplituden $A = B$ resultiert aus Gleichung (A.32) folgende Intensitätsverteilung des entstehenden Interferenzstreifenmusters:

$$I(\mathbf{r}, t) = 2E_{00}^2 [1 - \cos(\Delta\phi(\mathbf{r}, t))]. \quad (\text{A.38})$$

A.2.6 Interferometrie transparenter Phasenobjekte

Phasenobjekte sind transparente Objekte, die beim Durchgang einer optischen Wellenfront deren Phase ändern, während Amplitudenänderungen vernachlässigt werden können. Die Phasenänderung führt zur Entstehung von Interferenzstreifen und wird durch eine optische Weglängenänderung verursacht, welche auf einer Brechungsindexänderung beruht. Im Folgenden wird, wie in Abbildung A.5 veranschaulicht, ein eindimensionaler Brechungsindexgradient entgegen der vertikalen Ortskoordinate z der Diffusionszelle zu einem bestimmten Zeitpunkt des Diffusionsexperiments betrachtet. Die Richtung des Lichtstrahls durch die Diffusionszelle mit der Länge l sei y .

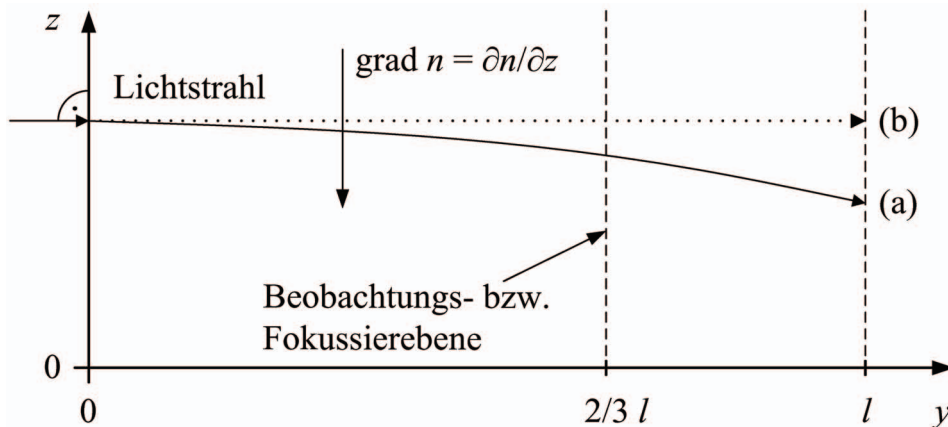


Abbildung A.5: Lichtstrahlweg durch ein eindimensionales Brechungsfeld

Die optische Weglänge L_{opt} ist definiert als das Integral des Brechungsindex n entlang dem Strahlweg y :

$$L_{\text{opt}}(z) = \int_0^l n(z) dy. \quad (\text{A.39})$$

Wie der Fall (a) in Abbildung A.5 zeigt, wird der senkrecht in das Brechungsfeld eintretende Lichtstrahl nach dem snelliusschen Brechungsgesetz in Richtung des optisch dichteren Mediums abgelenkt. Unter Annahme eines konstanten Gradienten des Brechungsindex ($\partial n / \partial z$) entlang dem Strahlweg erhielten Becker und Grigull [91] für die optische Weglänge L_{opt} die sogenannte Parabelnäherung:

$$L_{\text{opt}}(z) = n_{y=0}(z) l \left[1 + \frac{1}{3 [n_{y=0}(z)]^2} \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right)_{y=0}^2 l^2 \right]. \quad (\text{A.40})$$

Diese Gleichung kann bis zu einer maximalen Interferenzstreifendichte von etwa zehn Streifen/mm angewendet werden. Bei höheren Streifendichten wird die Auswertung mit der sogenannten erweiterten Parabelnäherung empfohlen [91]. Hierauf soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da in der vorliegenden Arbeit mit maximalen Streifendichten von einem Streifen/mm gearbeitet wird (vgl. Abschnitt 3.1.1.1: 30 Streifen/30 mm). Unter diesen Bedingungen, genauer gesagt bei Streifendichten kleiner drei Streifen/mm, genügt die ideale Betrachtung des Strahlweges entsprechend Fall (b) in Abbildung A.5. Bei der sogenannten idealen Interferometrie breitet sich der Lichtstrahl parallel zur y -Achse aus und wird nicht vom Brechungsindexgradienten beeinflusst. Gleichung (A.40) vereinfacht sich zu:

$$L_{\text{opt}}(z) = n(z) l. \quad (\text{A.41})$$

Der Brechungsindex einer reinen Gaskomponente vor Beginn der Diffusion wird im Folgenden als n_0 bezeichnet. Somit ergibt sich für die von Zeit und Ort abhängige Brechungsindexänderung $\Delta n(z, t)$ während eines Diffusionsexperiments:

$$\Delta n(z, t) = n(z, t) - n_0(z, 0). \quad (\text{A.42})$$

Für die optische Weglängenänderung, die auch als Gangunterschied bezeichnet wird, resultiert gemäß Gleichung (A.41):

$$\Delta L_{\text{opt}}(z, t) = \Delta n(z, t) l. \quad (\text{A.43})$$

Die ideale Interferometergleichung, welche keine Strahlablenkung berücksichtigt und den Brechungsindex längs des Strahlweges als konstant annimmt, ist definiert als:

$$k(z, t) = \frac{\Delta L_{\text{opt}}(z, t)}{\lambda} = \frac{\Delta n(z, t) l}{\lambda} = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.44})$$

Hierin ist $k(z, t)$ die Interferenzstreifenordnung (dunkler Streifen), welche während eines Diffusionsexperiments als Folge des Gangunterschiedes zwischen der rekonstruierten und der aktuellen Objektwelle gemäß

$$k \equiv m = \frac{\Delta\varphi}{2\pi} \quad (\text{A.45})$$

entsteht, vgl. Gleichung (A.34).

Bei der idealen Interferometrie können die Auswirkungen der Strahlablenkung im Brechungsfeld jedoch auch durch eine geeignete Wahl der Fokussierebene der Kamera minimiert werden, denn die Interferenzstreifenpositionen hängen von der y -Koordinate der Beobachtungsebene ab. Wie Becker und Grigull [91] zeigten, geht bei Festlegung der Beobachtungsebene auf $y = 2/3 l$ die Parabelnäherung aus Gleichung (A.40) in die der idealen Interferometrie über. Daher wird in der vorliegenden Arbeit diese Ebene als Beobachtungsebene gewählt, vgl. Abbildung A.5, und mit Hilfe eines fokussierbaren Objektivs auf dem CCD-Sensor der Kamera der jeweiligen Messebene abgebildet, vgl. Abschnitt 3.4.3.2.

Als optischer Zugang für die holografische Interferometrie werden Fenster in der Diffusionszelle verwendet. Dies hat keinen Einfluss auf die optische Abbildung und den beobachteten Gangunterschied, da die optische Weglänge im Fenstermaterial für alle Strahlen eines parallelen Strahlenbündels konstant ist [91]. Durch die Lichtbrechung an den Übergängen Luft-Fenstermaterial und Fenstermaterial-Diffusionsmedium kann es jedoch bei einer Nichtparallelität der Fenster zu einem Strahlversatz kommen, welcher einen Fehler in der Ortsbestimmung der Interferenzstreifen verursacht. Dies muss durch geringe Fertigungstoleranzen vermieden werden, vgl. Abschnitt 3.1.2.

Die Interferenzphasenverteilung $\Delta\varphi(z,t)$ ergibt sich aus den Gleichungen (A.44) und (A.45):

$$\Delta\varphi(z,t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta L_{\text{opt}}(z,t). \quad (\text{A.46})$$

Durch Einsetzen in Gleichung (A.38) resultiert für die Intensitätsverteilung während des Diffusionsexperiments:

$$I(z,t) = 2E_{00}^2 \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta L_{\text{opt}}(z,t) \right) \right]. \quad (\text{A.47})$$

Anhang B Apparatve Details

B.1 Justierung der Diffusionszelle und der optischen Systeme

In den folgenden Abschnitten werden die Justierung der Diffusionszelle, des optischen Tisches und der optischen Systeme zur holografischen Interferometrie erläutert. Die Justierung der optischen Systeme wird am Beispiel des in Abbildung 3.14 dargestellten unteren Systems beschrieben, welches sich in das holografische Interferometer sowie in das Bildaufnahmesystem gliedert.

B.1.1 Justierung der Diffusionszelle

Die Scherebene der Diffusionszelle, d. h. die Oberseite der unteren Deckplatte, vgl. Abbildung 3.3, wurde, wie in Abbildung B.1 zu sehen, parallel zur Tischoberfläche ausgerichtet. Da die untere Thermostatisierplatte einschließlich der Fußplatte, vgl. Abbildung 3.6, Fertigungstoleranzen aufwies, wurde diese Baugruppe nach ersten Versuchen noch einmal überfräst. Die verbleibenden Abweichungen der Scherebene der Diffusionszelle wurden mit einer Messuhr an mehreren Stellen bestimmt. Dabei wurde für die Parallelität zur Tischoberfläche eine Unsicherheit von $\pm 0,02$ mm festgestellt.

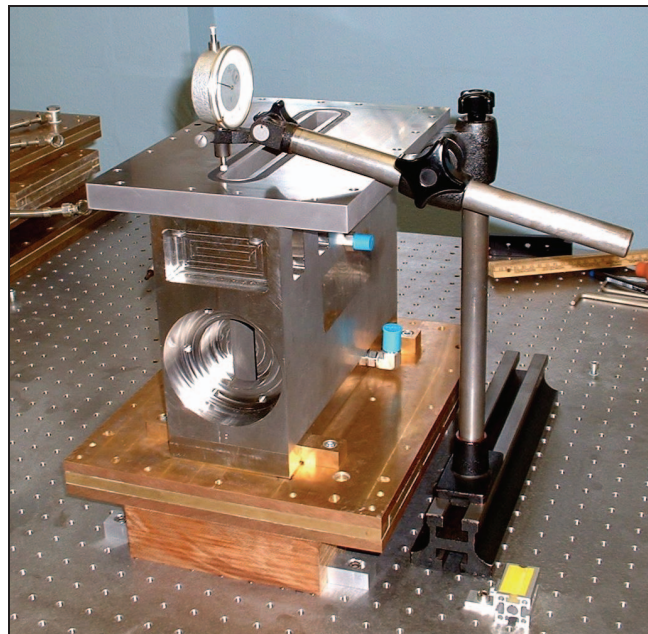


Abbildung B.1: Ausrichtung der Scherebene der Diffusionszelle auf dem optischen Tisch

Da sich die spätere Justierung der optischen Systeme am Lochraster des optischen Tisches orientiert, wurde die Diffusionszelle parallel dazu ausgerichtet, damit der Objektstrahl senkrecht auf die Fenster trifft. Hierfür wurde die Profilschiene einer optischen Bank an der Seitenwand der unteren Halbzelle fixiert und die Parallelität der Zelle zum

Lochraster eingestellt, wobei die Mitte der Fenster auf einer Lochreihe liegt. Zur Bestimmung der Fokussierebene, vgl. Anhang A.2.6, wurde die Vorderkante der Fußplatte des Thermostatisiergehäuses ebenfalls mit einer Lochreihe in Übereinstimmung gebracht. Der Abstand von dieser Lochreihe zur Fokussierebene in der Diffusionszelle beträgt ca. 137 mm. Abschließend wurden die Positionen der Diffusionszelle und der Fußplatte mit Klemmhaltern fixiert.

B.1.2 Justierung des optischen Tisches

Für die Justierung des optischen Tisches wurden zwei sehr empfindliche Wasserwagen zur Kontrolle der waagerechten Lage benutzt. Die Grobjustierung erfolgte über eine Gewindeverstellung an den pneumatischen Isolatoren im drucklosen Zustand. Zur Feinjustierung wurden zunächst die Druckluftversorgung angeschlossen und dann die Verstellerschrauben an den Hebeln der Regelventile der automatischen Niveauregulierung justiert, bis der Tisch in beiden Achsen waagerecht war.

Für das obere optische System wurden die einzelnen Montageplatten waagerecht ausgerichtet. Zur Höhenverstellung sind in die Montageplatten justierbare MicrolockTM-Befestigungen integriert, welche die Verbindung zu den Säulen bilden. Nach der waagerechten Justierung wurden die Montageplatten mit zusätzlichen Deckplatten verschraubt, um Relativbewegungen auszuschließen.

B.1.3 Justierung der holografischen Interferometer

Die Justierung des unteren holografischen Interferometers beginnt mit der Einstellung der Polarisationssebene des Lasers (1), vgl. Abbildung 3.14. Von Ackermann und Eichler [77] wurde empfohlen, die Polarisationssebene parallel zur Ebene des optischen Tisches auszurichten und somit mit p -polarisiertem Licht zu arbeiten. Auf diese Weise werden Reflexionen an Glasplatten, d. h. an den Strahlteilern und der Hologrammplatte, minimiert, sodass störende Einflüsse vermieden werden und weniger Leistungsverluste entstehen. Im Gegensatz dazu treten bei s -polarisiertem Licht, also einer senkrechten Polarisationssebene bezüglich des optischen Tisches, die stärksten Reflexionen auf. Abbildung B.2 zeigt den Reflexionsgrad von Glas in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für s - und p -polarisiertes Licht. Fällt das Licht in einem Winkel von ca. 57° , was dem Brewster-Winkel ($\tan \theta_p = 1/n$) entspricht, auf die Glasplatte, können die Reflexionen bei Verwendung von p -polarisiertem Licht sogar ganz vermieden werden.

Die ungefähre Lage der Polarisationssebene ist am Laser an der Einkerbung der Durchführung des Anschlusskabels zu erkennen. Die genaue Position lässt sich feststellen, indem der Laserkopf in seiner Halterung um die eigene Achse gedreht wird und dabei die Reflexionen am Strahlabschwächer (5) beobachtet werden, für den der Einfallswinkel 45° beträgt. Der Laser könnte anschließend in derjenigen Position fixiert werden, in der die Reflexionen die kleinste Intensität haben. Durch diese Einstellung werden die störenden Schwärzungen, welche durch Reflexionen an der Hologrammplattenrückseite während der Belichtung entstehen, vgl. Abschnitt 3.5.3.3, deutlich verringert. Da die

Ausrichtung der Hologrammplatte (12) aber nicht dem Brewster-Winkel entspricht, lassen sich die Reflexionen nicht gänzlich verhindern.

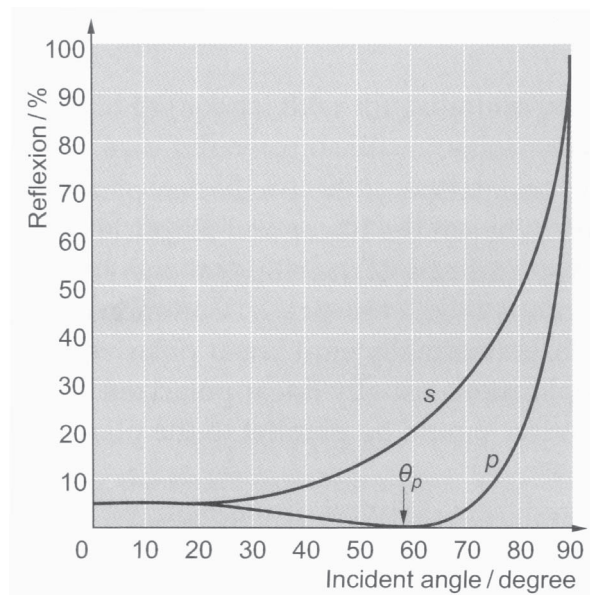


Abbildung B.2: Reflexionsgrad von Glas ($n = 1,52$) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für senkrecht (s) und parallel (p) polarisiertes Licht [77]

Durch die geringeren Leistungsverluste an den Strahlteilern (5) und (6) resultiert jedoch bei der Interferenz der aktuellen mit der rekonstruierten Objektwelle eine so hohe Gesamtintensität des Lasers, dass die Empfindlichkeit der Kamera (13) überschritten wird. Versuche zeigten, dass das Abschwächungsvermögen des Strahlteilers (5), selbst bei der geringsten einstellbaren Transmission, nicht mehr ausreicht, um einen optimalen Kontrast in den Interferenzbildern einzustellen. Um den Einsatz eines zusätzlichen Strahlabschwächers zu vermeiden, wurde die Polarisierungsebene letztendlich senkrecht gestellt und die größeren Reflexionen an den optischen Bauelementen werden zur Strahlabschwächung genutzt. Die störenden Schwärzungen auf der Hologrammplatte werden, wie im Abschnitt 3.5.3.3 beschrieben, durch Anbringen einer absorbierenden Kunststoffplatte während der Belichtung vermieden.

Im nächsten Schritt muss der Strahlteiler (6) so positioniert werden, dass die Längen des Objektstrahls (2) und des Referenzstrahls (3), aufgrund der begrenzten Kohärenzlänge des Lasers, etwa gleich sind. Diese können mit einem Gliedermaßstab gemessen werden, sobald die Positionen des Spiegels (11) und der Hologrammplatte (12) festgelegt sind.

Die Position des jeweiligen Umlenkspiegels (7) wird mit Hilfe eines einachsigen Lineartisches justiert, wobei der Laserstrahl parallel zum Lochraster und mittig auf die Aufweitungsoptiken (8, 9) treffen soll. Dabei ist zu beachten, dass das kardanisches Prinzip der Spiegelhalter nur funktioniert, wenn der Laserstrahl in der Mitte des Spiegelglases auftrifft, da hier der Drehpunkt der Halterung liegt.

Da die Mikroskopobjektive der Raumfilter (8) nicht in der Höhe verstellbar sind, wird die Höhe der optischen Achse mittels des Lineartisches an der Laserhalterung (1) nachjustiert. Bei einer optimalen Einstellung werden die Sammellinsen (9) gleichmäßig aus-

geleuchtet. Anschließend ist die jeweilige Lochblende so in den Raumfilter einzusetzen, dass sie sich genau im Brennpunkt des Objektivs befindet. Dazu wird das Objektiv mittels einer Mikrometerschraube immer weiter an die Lochblende herangefahren, während die Position der Lochblende in den zwei Achsen senkrecht zum Strahl nachkorrigiert wird. Dabei wird die Helligkeit des Laserlichtes auf der Austrittsseite der Lochblende beobachtet. Ist der Austrittsstrahl hell genug, kann man ihn auf einem Schirm abbilden, wofür eine weiße Pappe verwendet wird. Die exakte Justierung der Lochblende im Brennpunkt des Objektivs resultiert in einem gleichmäßig aufgeweiteten Laserstrahl mit maximaler Intensität und ohne sichtbare Beugungsringe. Eine optimale Auswahl des Lochblendendurchmessers d_{LB} ist von großer Bedeutung und wird unter Verwendung folgender Gleichungen festgelegt [77]:

$$d_{LB,min} = 2 \frac{f_L \lambda}{\pi r_s}, \quad d_{LB,max} = 2 \sqrt{f_L \lambda}. \quad (B.1)$$

Der minimale Lochblendendurchmessers $d_{LB,min}$ entspricht dem Durchmesser des Brennpunktes, welcher aus der Brennweite f_L des Objektivs, der Laserwellenlänge λ und dem Laserstrahlradius r_s berechnet wird. Mit $r_s = 0,405$ mm und $f_L = 7,2$ mm (25x Objektiv) bzw. $f_L = 4,6$ mm (40x Objektiv) ergibt sich ein $d_{LB,min}$ von 7 bzw. 4 μ m. Der maximale Lochblendendurchmessers $d_{LB,max}$ von 135 bzw. 108 μ m sollte nicht überschritten werden, um eine wirksame Strahlfilterung zu gewährleisten. Bei dieser Berechnung wurde die verhältnismäßig geringe Vergrößerung des Strahlradius mit zunehmender Strahllänge (Strahldivergenz) nicht berücksichtigt. Im Ergebnis der Versuche wurden die Lochblendendurchmesser für beide Objektive auf 40 μ m festgelegt. Bei kleineren Durchmessern sind sogenannte Airy-Scheibchen zu beobachten, welche durch Beugungen am Rand der Blende entstehen und sich störend in den Interferenzbildern auswirken.

Im nächsten Schritt wird der Abstand der Sammellinsen (9) bezüglich der Lochblenden justiert. Da die Brennweite der Linsen 300 mm beträgt, muss der Abstand zum Brennpunkt des jeweiligen Objektivs genau diesem Wert entsprechen, um einen in sich parallelen, d. h. kollimierten, Laserstrahl zu erhalten. Da sich dieser Abstand nur ungenau abmessen lässt, wird der Durchmesser des aufgeweiteten Laserstrahls in einigen Metern Entfernung gemessen. Die Halterung der jeweiligen Sammellinse wird dann längs der optischen Achse verstellt, bis dieser Durchmesser und der Austrittsdurchmesser aus der Linse identisch sind. Die Verstellung geschieht beim unteren holografischen Interferometer mittels eines Langloches in der Linsenhalterung, was etwas ungenau ist. Im oberen Interferometer sind die Linsenhalterungen auf Lineartischen montiert und dadurch mittels Mikrometerschrauben verstellbar. Ein leicht divergierender oder konvergierender Laserstrahl wirkt sich direkt auf die Unsicherheit der Länge l des Lichtstrahls durch die Diffusionszelle aus.

Anschließend wird der Umlenkspiegel (10) so ausgerichtet, dass der Objektstrahl parallel zum Lochraster und mittig auf die Fenster der Diffusionszelle (18) trifft. Unter Einbeziehen der dritten Mikrometerschraube im Drehlager des Halters kann eine reine Translationsbewegung des Spiegels durchgeführt werden, wodurch ein Lineartisch eingespart wird. Die Parallelität des Strahls bezüglich der Tischoberfläche kann geprüft

werden, indem die Höhe der optischen Achse des aus der Diffusionszelle austretenden Strahls in zwei verschiedenen Entfernungen gemessen wird. Da dies jedoch nicht sehr exakt ist, erfolgt die Überprüfung mittels Autokollimation, welche in Abbildung B.3 veranschaulicht ist.

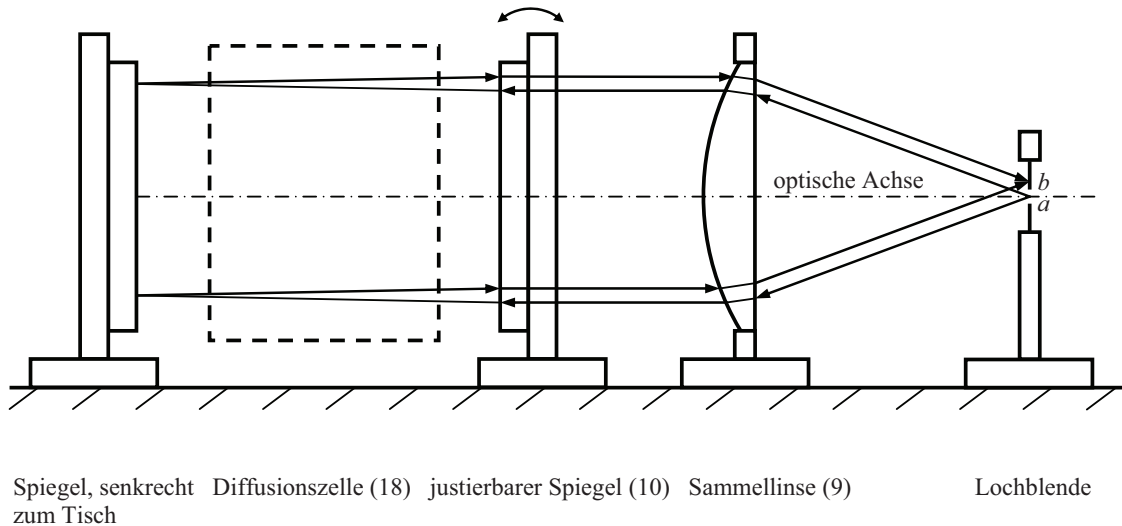


Abbildung B.3: Ausrichtung des Laserstrahls parallel zum optischen Tisch mittels Autokollimation

In dieser bezeichnet a den Brennpunkt des Mikroskopobjektivs, welcher der Position der Lochblende auf der optischen Achse entspricht. Der divergierende Objektstrahl wird von der Sammellinse (9) kollimiert, vom Spiegel (10) umgelenkt und durchläuft dann die Diffusionszelle (18). Zur Autokollimation wird der Laserstrahl mittels eines zusätzlichen Spiegels, welcher genau senkrecht auf der Tischoberfläche steht, wieder zurückgeworfen. Beim umgekehrten Durchlaufen der Sammellinse erfolgt die Fokussierung im Brennpunkt b . Der Spiegel (10) ist so zu justieren, dass der Brennpunkt b in identischer Höhe mit a liegt und die optische Achse des Laserstrahls somit parallel zur Tischoberfläche verläuft. Als zusätzlicher Spiegel wird ein Spiegelglas aus der Dauerleihgabe der Universität der Bundeswehr, Hamburg, benutzt, welches auf einem Aufspannwinkel montiert wurde. Der Winkel hat eine Rechtwinkligkeitstoleranz von $7\ \mu\text{m}$ (Güte 0 nach DIN 875). Bei der Justierung des unteren holografischen Interferometers wurden zusätzlich 50 mm hohe Parallelunterlagen verwendet, welche eine Toleranz von $4\ \mu\text{m}$ besitzen.

Damit der Objektstrahl den kürzesten Weg l durch die Diffusionszelle nimmt, muss nicht nur die Parallelität zum optischen Tisch gewährleistet sein, sondern auch der Winkel bezüglich des Lochrasters justiert werden. Diese Einstellung erfolgt mit Hilfe des Bildaufnahmesystems, indem die Beugungserscheinungen an den Fensterkanten beobachtet und minimiert werden, vgl. Anhang B.1.4.

Die Position des Umlenkspiegels (11) bestimmt die Größe des Auftreffwinkels zwischen Objekt- und Referenzwelle auf die Hologrammplatte (12), vgl. Abbildung B.4. Von Becker und Grigull [72] wurden für diesen Winkel $20\ldots 60^\circ$ als optimale Werte empfohlen. Bei zu kleinen Winkeln nehmen Hintergrundstreuungen merklich zu, während bei sehr großen Winkeln die Dimensionen des holografischen Interferometers

deutlich anwachsen und der Beugungswirkungsgrad des Hologramms abnimmt. Des Weiteren sollte die Normale der Hologrammplatte die Winkelhalbierende zwischen Objekt- und Referenzwelle darstellen, wie in Abschnitt 3.5.3.2 diskutiert wurde.

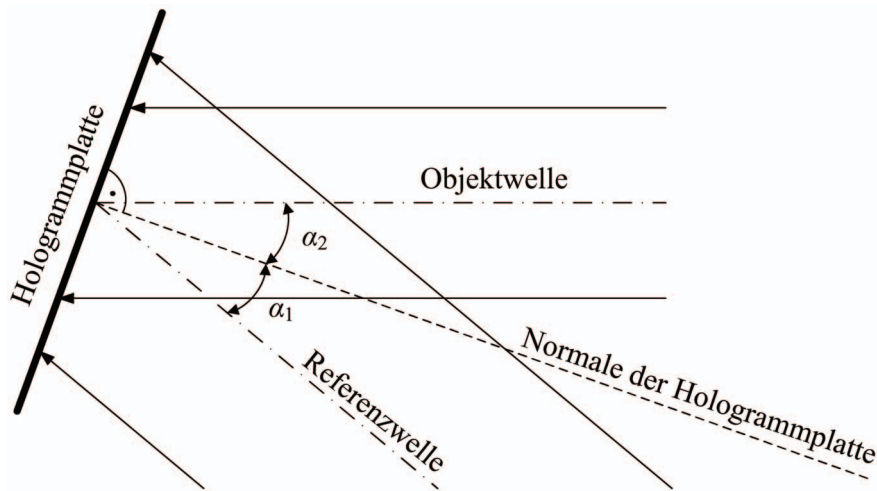


Abbildung B.4: Auftreffwinkel von Objekt- und Referenzwelle auf die Hologrammplatte

Die Wahl der Auftreffwinkel bestimmt die Auflösung R_g des im Hologramm entstehenden Beugungsgitters. Die Auflösung entspricht dem Kehrwert der Gitterkonstanten g , vgl. Gleichung (2.34), und wird wie folgt berechnet:

$$R_g = \frac{\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2}{\lambda}. \quad (\text{B.2})$$

Als Auftreffwinkel wurden zunächst $\alpha_1 = \alpha_2 = 20^\circ$ festgelegt. Daraus resultiert eine Auflösung von 1081 Linienpaaren/mm. Die maximale Auflösung der Hologrammplatten beträgt 3000 Linienpaare/mm und wird somit nicht überschritten, vgl. Abschnitt 3.5.1. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass ein Teil der Intensität der Referenzwelle an der Hologrammplatte gespiegelt wird. Bei gleichen Winkeln α_1 und α_2 entspricht die Richtung der Spiegelung genau der durch die Diffusionszelle verlaufenden optischen Achse der Objektwelle, wodurch störende Reflexionen in den Interferenzbildern entstehen. Daher wurde der Hologrammplattenhalter leicht gedreht, sodass die Normale ein wenig von der Winkelhalbierenden zwischen Objekt- und Referenzwelle abweicht. Signifikante Intensitätsunterschiede innerhalb der Interferenzstreifen, die in Abschnitt 3.5.3.2 diskutiert werden, wurden dabei nicht beobachtet.

Die Einstellung der Parallelität des Referenzstrahls erfolgt wie bei der Justierung des Objektstrahls durch Autokollimation, wobei der Umlenkspiegel (11) entsprechend verstellt wird.

B.1.4 Justierung des Bildaufnahmesystems

Die Justierung des Bildaufnahmesystems beginnt mit der Festlegung der Position des Drehpunkts des Rotationstisches, auf dem sich die CCD-Kamera (13) mit dem Zoom-Objektiv (14) befindet, vgl. Abbildung 3.14. Hierfür wurde eine Gewindebohrung auf der Tischplatte so gewählt, dass der Abstand zur Fokussierebene (15) ca. 937 mm beträgt, vgl. Anhang B.1.1. Der Kalibriermaßstab (16) wurde dann, um 90° gedreht bezüglich der optischen Achse des Objektstrahls, in der gleichen Entfernung auf dem optischen Tisch justiert und befestigt.

Zur Montage des Rotationstisches wird sein Drehpunkt mit einer zweiachsigen Linearverstellmöglichkeit justiert und mit Hilfe einer Schraube in der Gewindebohrung auf der Tischplatte fixiert. Anschließend wird die Kamera einschließlich des Objektivs in einer speziell verstellbaren Halterung befestigt. Zur Anpassung des Arbeitsabstandes des Objektivs werden zwischen Kamera und Objektiv Zwischenringe verschiedener Länge eingebaut. Eine Länge von 35 mm erwies sich als günstig, um eine Fokussierung des Kalibriermaßstabes in einem Zoom-Bereich von 20 bis 35 mm Bildhöhe zu ermöglichen. Da der CCD-Sensor der oberen Kamera kleiner ist, vgl. Abschnitt 3.4.3.2, werden für diese etwas kürzere Zwischenringe verwendet. Die Kameras einschließlich der Objektive können in ihrer eigenen Achse gedreht werden, um die mm-Teilung der Kalibriermaßstäbe horizontal abzubilden.

Des Weiteren muss die optische Achse der Kamera parallel zur Tischoberfläche ausgerichtet werden. Dazu wird ein Metallwinkel mit einer mm-Teilung in zwei verschiedenen Entfernungen aufgenommen, wobei die Bildmitte beider Aufnahmen identisch sein muss. Die Bilder werden mit dem Programm Paint ShopTM Pro[®] der Firma Jasc Software[®], USA, ausgewertet und die Halterung der Kamera entsprechend justiert. Die Ausrichtung parallel zum Lochraster erfolgt mit einem Anschlagwinkel, welcher an einem Stahllineal ausgerichtet wird. Dafür werden wieder zwei Bilder in verschiedenen Entfernungen aufgenommen und mit Paint ShopTM Pro[®] ausgewertet. Nach dem Justieren der Kamera wird die Stellung des Rotationstisches an dessen Grad-Einteilung abgelesen und mittels eines Anschlags fixiert. Der Rotationstisch wird dann um 90° geschwenkt und die zweite Kameraposition fixiert.

Das Bildaufnahmesystem wird außerdem dazu benutzt, die Justierung des holografischen Interferometers zu überprüfen und zu verbessern. Dazu wird der Laser eingeschaltet und die Kamera auf die Diffusionszelle geschwenkt. Nach starker Verringerung der Intensität des Objektstrahls mittels des Strahlabschwächers (5) und des Strahlteilers (6) wird im Programm "Bildaufnahme" dessen gaußförmiges Strahlprofil erkennbar, vgl. Abbildung B.5. Durch eine leichte Verstellung des Spiegels (7) und gegebenenfalls nach erneuter Justierung der Lochblende (8) kann das Intensitätsmaximum des Objektstrahls in die Bildmitte verschoben werden, vgl. Anhang B.2. Des Weiteren wird der Winkel des Spiegels (10) bezüglich des Lochrasters justiert, indem die Beugungerscheinungen links und rechts an den Fensterkanten beobachtet und minimiert werden.

Ein Nachjustieren des Referenzstrahls unter Zuhilfenahme des Bildaufnahmesystems ist erst nach der Herstellung eines Hologramms möglich, was im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

B.2 Herstellung des Hologramms

Für die Herstellung des Hologramms werden beide Halbzellen der zuvor evakuierten Diffusionszelle mit nur einem reinen Gas befüllt, wobei das Druckausgleichsventil (9), vgl. Abbildung 3.10, geöffnet ist. Zum Einströmen des Gases aus der Gasflasche wird das entsprechende Magnetventil (10) oder (11) manuell geöffnet. Der Durchfluss lässt sich dazu mit dem Drehknopf "Man." am PID-Regelgerät (28) oder (29) stufenlos einstellen. Ist der gewünschte Enddruck erreicht, wird das Magnetventil geschlossen. Das Gas wird nun auf die mit dem Thermostaten eingestellte Temperatur temperiert.

Im nächsten Schritt werden die Druckluftversorgung zu den pneumatischen Isolatoren des optischen Tisches und die Laser eingeschaltet. Die Laser erreichen nach einer Aufwärmzeit von zehn Minuten eine stabile Ausgangsleistung. Zur Inbetriebnahme des Bildaufnahmesystems sind die Kamera und der entsprechende Monitor einzuschalten. Die Scharfstellung des Objektivs auf die Fokussierebene sollte kontrolliert werden, indem die Kamera mit Hilfe des Rotationstisches auf den Kalibriermaßstab geschwenkt wird. Die für die Diffusionsmessungen erforderliche Kalibrierung des Bildaufnahmesystems wird in Anhang B.3 beschrieben.

Weiter sollte die Justierung der holografischen Interferometer unter Nutzung der Bildaufnahmesysteme überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden, vgl. Anhang B.1.4. Hierbei wird das Intensitätsmaximum des gaußförmigen Objektstrahls in die Bildmitte verschoben. Dies geschieht durch eine leichte Verstellung des Spiegels (7) in beiden Achsen, vgl. Abbildung 3.14, wodurch gegebenenfalls eine erneute Justierung der Lochblende (8) notwendig ist. Dabei wird das Intensitätsprofil des Objektstrahls unter Nutzung des in LabWindowsTM/CVI geschriebenen Programms "Bildaufnahme" analysiert, vgl. Anhang C.3. Wie Abbildung B.5 zeigt, entspricht die 8 bit Graustufenauflösung der Kamera Intensitätswerten von 0...255. Die beiden Diagramme veranschaulichen die gemittelten Intensitätswerte der horizontalen und vertikalen Bildzeilen und lassen die zur Bildmitte symmetrisch verlaufende gaußförmige Grundintensität erkennen, vgl. Abbildung 3.15. Diese Justierung ist erforderlich, um später ein möglichst unverzerrtes Intensitätsprofil des Interferenzstreifenmusters zu erhalten. Durch die gaußförmige Grundintensität kommt es zu einer gewissen Verschiebung der Streifenpositionen an den Rändern der Interferenzbilder, was bei der Auswertung der Diffusionsmessungen im Abschnitt 5.2.2 näher diskutiert wird.

Parallel dazu ist die Intensitätsverteilung des Referenzstrahls einzustellen. Seine Grundintensität kann zunächst nur auf einem Schirm, z. B. einer weißen Pappe, beobachtet und falls erforderlich nachjustiert werden. Die Zuhilfenahme des Bildaufnahmesystems ist erst möglich, wenn ein Hologramm verfügbar ist. Daher ist zur Einstellung des optimalen Intensitätsprofils des Referenzstrahls die Herstellung mehrerer Hologramme erforderlich, was mit einem entsprechenden Aufwand verbunden ist.

Nach Kontrolle der Justierung des holografischen Interferometers wird der Strahlabschwächer (5) auf maximale Transmission gestellt, um geringe Belichtungszeiten zu erreichen. Zur Einstellung des Intensitätsverhältnisses von 1:3 zwischen Objekt- und Referenzstrahl, vgl. Anhang A.2.2, wird der Strahlteiler (6) des unteren Interferometers auf 220° gedreht. Der Strahlteiler des oberen Interferometers besitzt keine Grad-

Einteilung, sondern eine entsprechende Markierung. Um Störungen durch Konvektion der Luft zu vermeiden, werden nun die Schiebetüren des Tischgehäuses geschlossen. Lediglich der Zugang zum Hologrammplattenhalter wird offen gelassen.

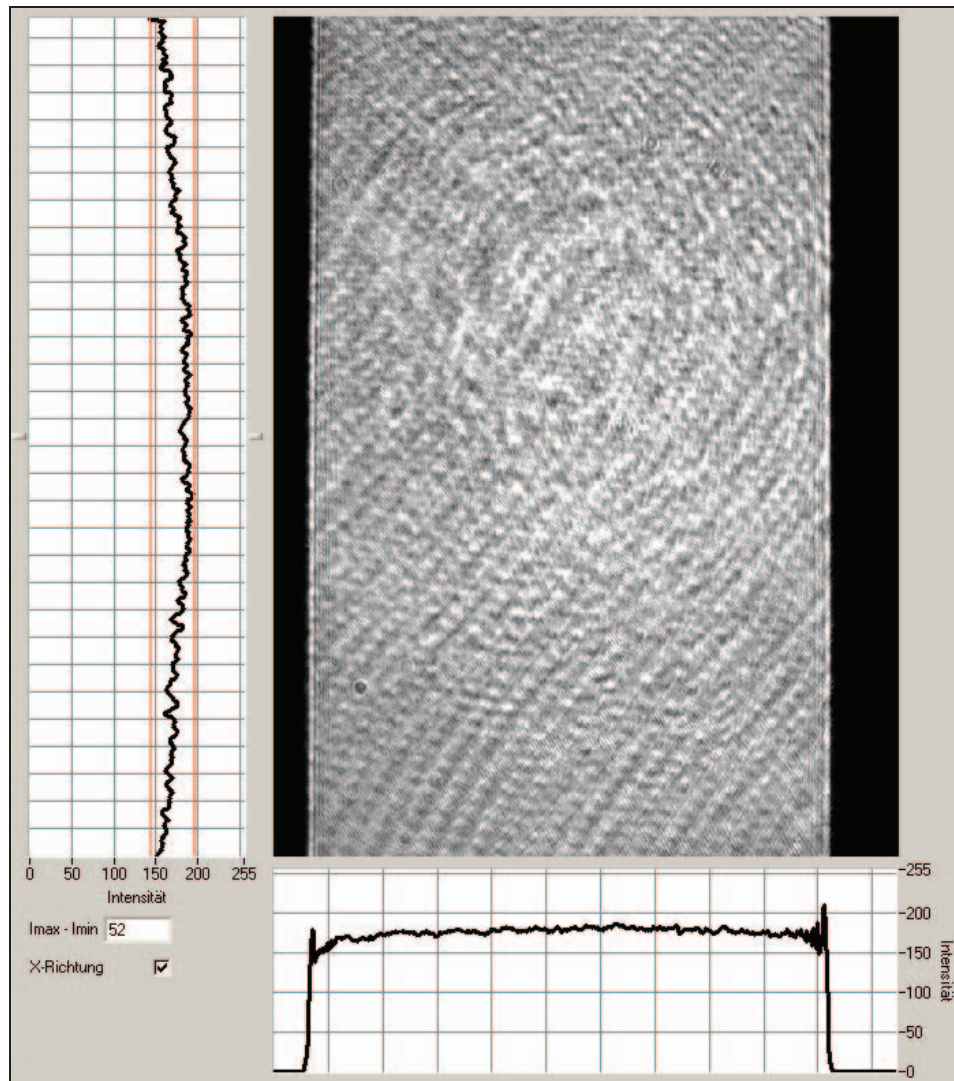


Abbildung B.5: Grundintensität des Objektstrahls

Zur späteren Verarbeitung der Hologrammplatten werden die erforderlichen Bäder vorbereitet, vgl. Abschnitt 3.5.3.1. Auf die Kunststoffplatte, welche zur Absorption der Laserstrahlung an der Rückseite der Hologrammplatte dient, vgl. Abschnitt 3.5.3.3, werden mit einer Spritze ca. 0,3 ml Glycerin aufgetragen. Danach wird die Dunkelkammerbeleuchtung eingeschaltet und das Labor abgedunkelt, vgl. Abschnitt 3.5.2. Nach ein paar Minuten, in denen man sich an die Dunkelheit gewöhnt, wird eine Hologrammplatte der lichtdichten Kunststoffbox entnommen und mit der lichtempfindlichen Schicht in Richtung der auftreffenden Laserstrahlen in den Hologrammplattenhalter eingesetzt. Die Gelatineschicht lässt sich dabei mit einem Finger als raue Seite im Vergleich zu der glatten Glasseite ertasten. Anschließend wird die mit Glycerin versehene Kunststoffplatte an die Glasseite gedrückt und leicht hin und her geschoben, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. Jetzt wird auch die verbliebene Schiebetür geschlossen.

Bis zur Belichtung der Hologrammplatte wird ca. drei Minuten gewartet, damit ein Temperatenausgleich zwischen Hologrammplatte, Halter und Kunststoffplatte erfolgen kann. Dann wird der elektronische Verschluss, mit der entsprechend eingestellten Belichtungszeit, vgl. Abschnitt 3.5.3.1, ausgelöst. Hierbei sollten Schwingungen unbedingt vermieden werden, da dies zu einer Kontrastverringung im Interferenzbild führen würde. Daher ist auf den Straßenverkehr und sich im Haus bewegende Personen zu achten. Der Experimentator selbst sollte am besten eine Ruheposition auf einem Stuhl einnehmen.

Ist die Belichtung durchgeführt, wird die Hologrammplatte aus der Halterung entnommen und die Kunststoffplatte abgeschoben. Danach werden zwei Labortimer mit den einprogrammierten Zeiten für Entwicklung, Fixierung und Wässerung, vgl. Tabelle 3.2, gestartet. Die Hologrammplatte wird nacheinander in die verschiedenen Badschalen gegeben und in den Flüssigkeiten leicht hin und her bewegt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Hologrammplatte mit der Glasseite nach unten in die Schalen gelegt wird, um ein Zerkratzen der Gelatineschicht zu verhindern. Nach Fixierung und Wässerung kann das Licht im Labor wieder eingeschaltet werden. Die Hologrammplatte wird mittels eines Heizlüfters vorsichtig von der Glasseite aus getrocknet, und der Hologrammplattenhalter wird von anhaftenden Glycerinresten gereinigt.

Nachdem das abgekühlte Hologramm wieder in den Halter eingesetzt worden ist, kann das Interferenzbild auf dem entsprechenden Monitor der Kamera sichtbar gemacht werden, indem die Gesamtintensität des Laserstrahls durch Verstellung des Strahlabschwächers (5) stark verringert wird. Im Idealfall resultiert durch die Interferenz der unveränderten aktuellen mit der rekonstruierten Objektwelle ein Bild mit gleichmäßiger dunkler Intensität, welches als Nullfeld bezeichnet wird, vgl. Anhang A.2.5. Tatsächlich treten jedoch parallele Interferenzstreifen auf, deren Anzahl und Neigungswinkel von der Differenz der Positionen des Hologramms im entwickelten und im Aufnahmestatus abhängen, vgl. Abschnitt 3.5.3.2. Die Streifen werden zunächst horizontal ausgerichtet, indem mit Hilfe eines piezomotorischen Antriebes des Umlenkspiegels (11) der Auftreffwinkel des Referenzstrahls auf das Hologramm leicht verändert wird. Für die Einstellung des optimalen Kontrastes wird das Intensitätsprofil im Programm "Bildaufnahme" analysiert, vgl. Abbildung B.6.

Zur Einstellung eines maximalen Intensitätsunterschieds zwischen den hellen und dunklen Streifen ist es aufgrund des geringen Beugungswirkungsgrades des Hologramms, vgl. Anhang A.2.5, erforderlich, das Aufteilungsverhältnis zwischen Objekt- und Referenzstrahl noch weiter zu verringern, indem der Strahlteiler (6) verstellt wird. Eine generelle Einstellung des Strahlteilers lässt sich allerdings nicht angeben, da der Beugungswirkungsgrad auch von den Bedingungen während der Entwicklung abhängt. Gegebenenfalls muss auch die Gesamtintensität am Strahlabschwächer (5) nochmals nachjustiert werden. Sind die optimalen Einstellungen gefunden, kann eine Feineinstellung der Intensitäten über die Parameter "Kontrast" und "Helligkeit" der Kamera vorgenommen werden. Hierfür wurde der Zugriff auf die Kamerasoftware programmiert, vgl. Anhang C.3. Ergibt sich nicht der in Abbildung B.6 dargestellte, gleichmäßige Intensitätsverlauf, welcher an das Gaußprofil des Objektstrahls angelehnt ist, ist die Grundintensität des Referenzstrahls nicht richtig justiert. Grobe Abweichungen lassen sich bereits an einer ungleichmäßigen Schwärzung der Hologrammplatte erkennen. Die Feineinstel-

lung kann jedoch erst nach der in Abbildung B.6 dargestellten Analyse des Intensitätsprofils eines hergestellten Hologramms vorgenommen werden. Falls erforderlich, sind nun der Spiegel (7) und gegebenenfalls die Lochblende (8) des Referenzstrahls zu verstellen, was in der Folge ein neues Hologramm erfordert. Bei der Herstellung des Hologramms für das obere holografische Interferometer wird analog vorgegangen.

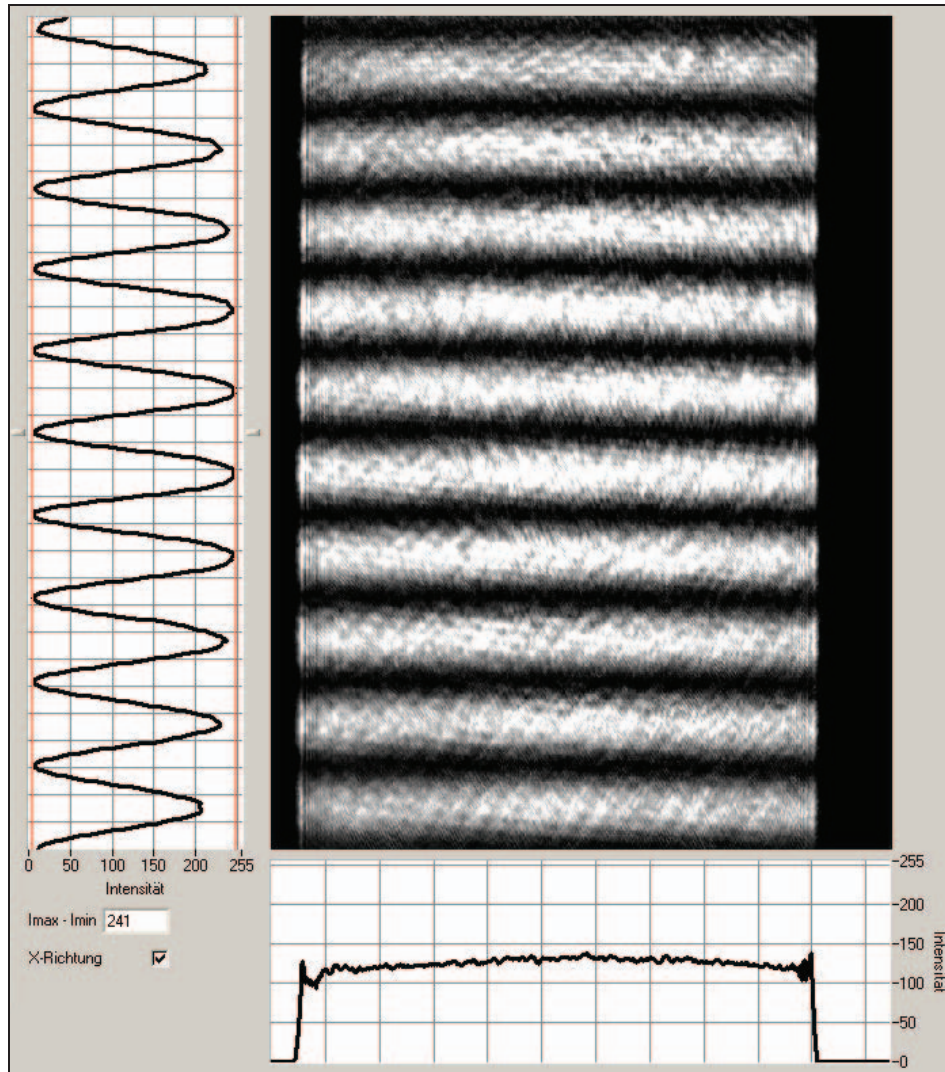


Abbildung B.6: Interferenzstreifenbild einschließlich Intensitätsanalyse aufgrund von Positionsabweichungen des Hologramms

B.3 Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme

Zur Bestimmung der Orte z der Interferenzstreifen innerhalb der Kamerabilder ist im Rahmen der Durchführung der Diffusionsmessungen, vgl. Abschnitt 5.1, eine Kalibrierung der Bildaufnahmesysteme erforderlich. Im Unterschied dazu ist die Änderung der Intensität bei den Brechungsindexmessungen unabhängig von z , weshalb bei diesen Versuchen keine Kalibrierung erforderlich ist, vgl. Abschnitt 4.2.

Zur Durchführung der Kalibrierung wird die jeweilige Kamera mit Hilfe des Rotations-tisches auf den Kalibriermastab geschwenkt. Durch Scharfstellen des Objektivs wird die Fokussierebene eingestellt, wobei das Kamerabild auf dem jeweiligen Monitor beobachtet wird. Durch die Verstellung der Brennweite des Objektivs (Zoom) wird die Größe des Bildausschnittes festgelegt. Um bei geringen Konzentrationsunterschieden in der Diffusionszelle auch relativ breite Interferenzstreifen registrieren zu können, sollte der Bildausschnitt so groß wie möglich eingestellt werden. Dabei wird die Begrenzung durch die Fenster der Diffusionszelle sichtbar, wenn die Kamera auf diese zurück geschwenkt wird. Bei hohen Messdrücken kann in Abhängigkeit vom diffundierenden Gaspaar die Auflösungsgrenze der Interferometer erreicht werden, vgl. Abschnitt 3.1.1.1, weshalb dann ein kleinerer Bildausschnitt eingestellt werden muss. Bei der Betrachtung des Interferenzbildes muss immer die kleinste Blende am Objektiv eingestellt sein, da ansonsten der Lichteinfall eingeschränkt wird.

Zur Aufzeichnung des Kamerabildes des Kalibriermastabes wird das Programm "Bildaufnahme" gestartet, vgl. Anhang C.3. Um über die gesamte Bildhöhe der Kamera ein gleichmäßiges Intensitätsprofil zu erhalten, wird der Mastab mit einer LED-Lampe beleuchtet, vgl. Abschnitt 3.4.3.2. Der Kontrast wird über die Helligkeit der LEDs eingestellt, indem die Spannung am Labornetzgerät geregelt wird; gleichzeitig wird die Blende am Objektiv der Kamera variiert. Das rote LED-Licht wird an der mm-Teilung des Mastabes reflektiert, weshalb die Graustufenzuweisung der Kamerasoftware umgekehrt werden muss, um die mm-Teilung als Intensitätsminima (dunkle Striche) abzubilden. Hierfür wird in der Konfigurationsdatei der jeweiligen Kamera der Parameter "ActiveLUT" von null auf eins gesetzt, vgl. Anhang C.3. Das Kamerabild wird nun gespeichert und im Programm "Intensitätsprofile und Kalibrierung" geöffnet, vgl. Anhang C.4.

Im Bild des Kalibriermastabes, vgl. Abbildung B.7, wird ein rechteckiger Bereich zur Intensitätsanalyse ausgewählt (blauer Rahmen), wobei dieser so groß wie möglich sein sollte, um zuverlässige Kalibrierwerte zu erhalten. Das vom Programm ermittelte Intensitätsprofil ist in Abbildung B.8 dargestellt (schwarze Kurve), wobei für jede Bildzeile des ausgewählten Bereiches ein Mittelwert der Intensität bestimmt wird. Im nächsten Schritt werden Profilwerte ausgewählt, die sich unterhalb und knapp oberhalb einer verschiebbaren Schnittgeraden (hellblaue Linie) befinden. An diese werden Parabeln angepasst und die Pixelwerte der Scheitelpunkte berechnet. Diese Werte entsprechen jeweils der Mitte eines Striches der mm-Teilung des Kalibriermastabes und sind als rote Linien in Abbildung B.7 und Abbildung B.8 eingezeichnet. Die vergrößerte Ansicht einer an die Intensitätswerte angepassten Parabel (grün) zeigt Abbildung B.9.

Die für die Minima ermittelten Pixelwerte werden in Abhängigkeit von der Maßstabslänge in einem Diagramm aufgetragen, vgl. Abbildung B.10. Aus der linearen Regression erhält man die zur Auswertung der Diffusionsmessungen benötigten Informationen, d. h. den Abstand der Oberkante des Bildes zur Scherebene (in diesem Fall 119,3 mm) und aus dem Anstieg den Abbildungsmaßstab in Pixel pro mm.

Die absoluten Abweichungen der ermittelten Pixelwerte der Minima von den aus der linearen Regression resultierenden Werten sind in Abbildung B.11 dargestellt und betragen maximal $\pm 0,002$ mm. Hieraus ist ersichtlich, dass die verwendeten Kameraobjek-

tive, vgl. Abschnitt 3.4.3.2, eine hervorragende Abbildungsqualität besitzen und dass an den Bildrändern keine Verzerrung der Maßstabsteilung auftritt. Diese Erkenntnis ist für die Auswertung der Interferenzbilder der Diffusionsmessungen wichtig, da die Positionen der Interferenzstreifen möglichst exakt über die gesamte Bildhöhe bestimmt werden müssen. Die Kalibrierung wird für beide Bildaufnahmesysteme analog durchgeführt.

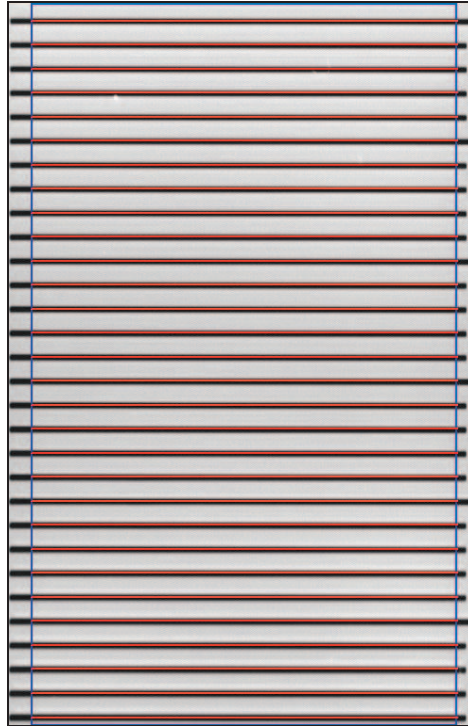


Abbildung B.7: Kamerabild des Kalibriermaßstabes mit ermittelten Intensitätsminima

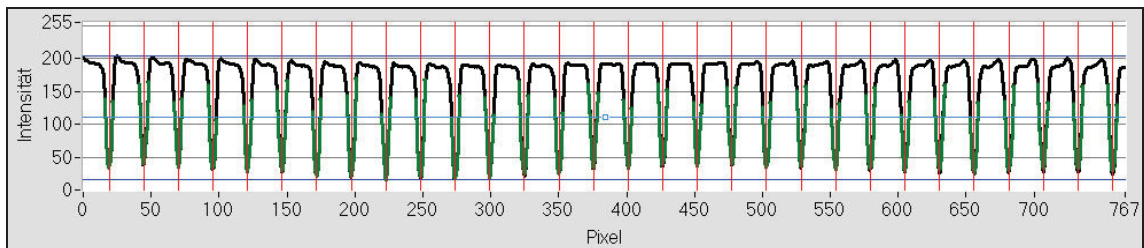


Abbildung B.8: Intensitätsprofil des Kalibriermaßstabes mit ermittelten Intensitätsminima

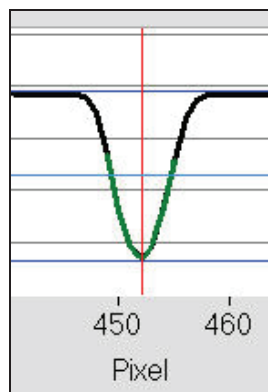


Abbildung B.9: Vergrößerte Ansicht einer an die Intensitätswerte angepassten Parabel

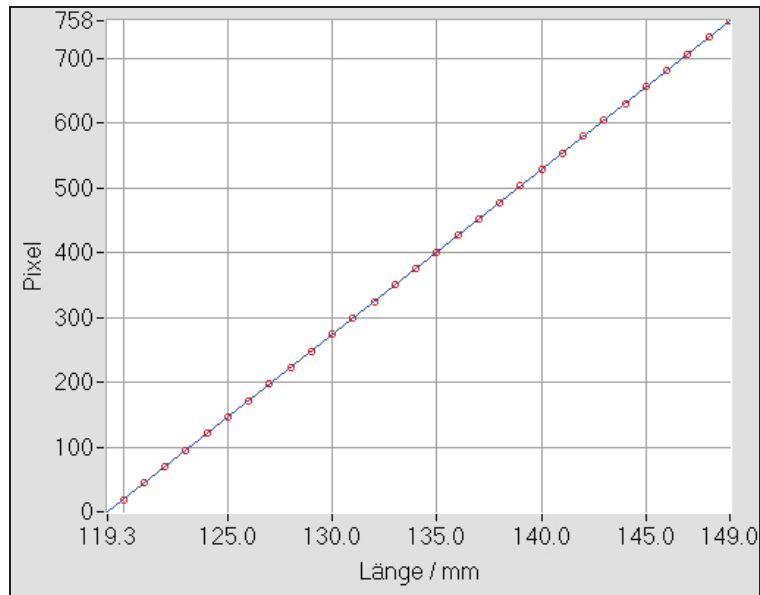


Abbildung B.10: Pixelwerte der Intensitätsminima in Abhängigkeit von der Maßstabslänge

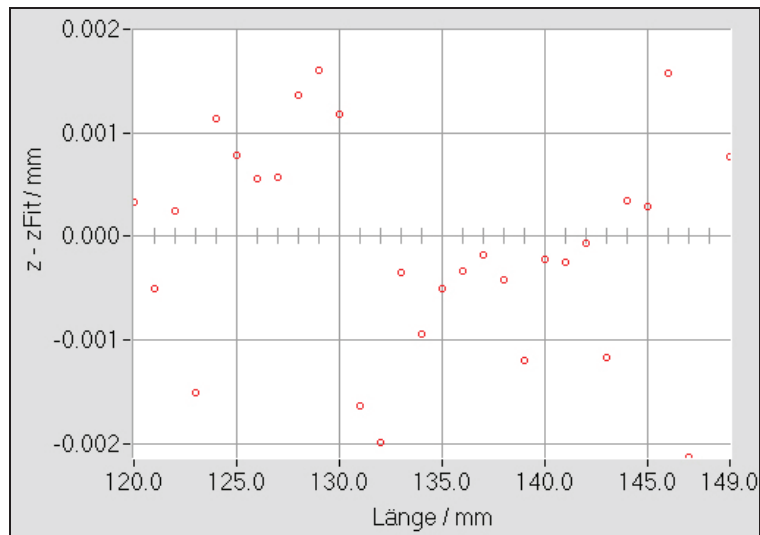


Abbildung B.11: Absolute Abweichungen der ermittelten Pixelwerte der Intensitätsminima von den aus der linearen Regression resultierenden Werten

B.4 Interferenzbilder der Diffusionsmessungen

Die während der Diffusionsmessungen aufgezeichneten Interferenzbilder unterscheiden sich stark in Abhängigkeit vom Fortschritt der Diffusion und vom Druck in der Diffusionszelle. Abbildung B.12 zeigt Kamerabilder des unteren optischen Systems während der Messungen bei 293,15 K und den Drücken 1, 2, 5 und 10 bar zu verschiedenen reduzierten Zeiten t/τ .

Zu Beginn und zum Ende der Diffusion liegt ein schwacher Konzentrationsgradient vor, woraus wenige, breite Interferenzstreifen resultieren, vgl. Abbildung 2.14 bis Abbildung 2.16. Für $t/\tau = 0,1$ hat der Konzentrationsgradient die Messbereiche in der Diffusions-

zelle erreicht. Bei ca. $t/\tau = 0,4$ ist der Konzentrationsgradient maximal, und für die Aufnahmen bei $t/\tau = 3$ neigt sich die Diffusion dem Ende zu. Die Zeit τ beträgt bei 1 bar und 293,15 K ca. 500 s, vgl. Gleichung (2.19) und Abschnitt 3.1.1.2. Unter der Annahme von $D_{ij}\rho \approx \text{konst}$ resultieren folgende Werte für τ bei den höheren Drücken: $\tau = 1000$ s bei 2 bar, $\tau = 2500$ s bei 5 bar und $\tau = 5000$ s bei 10 bar.

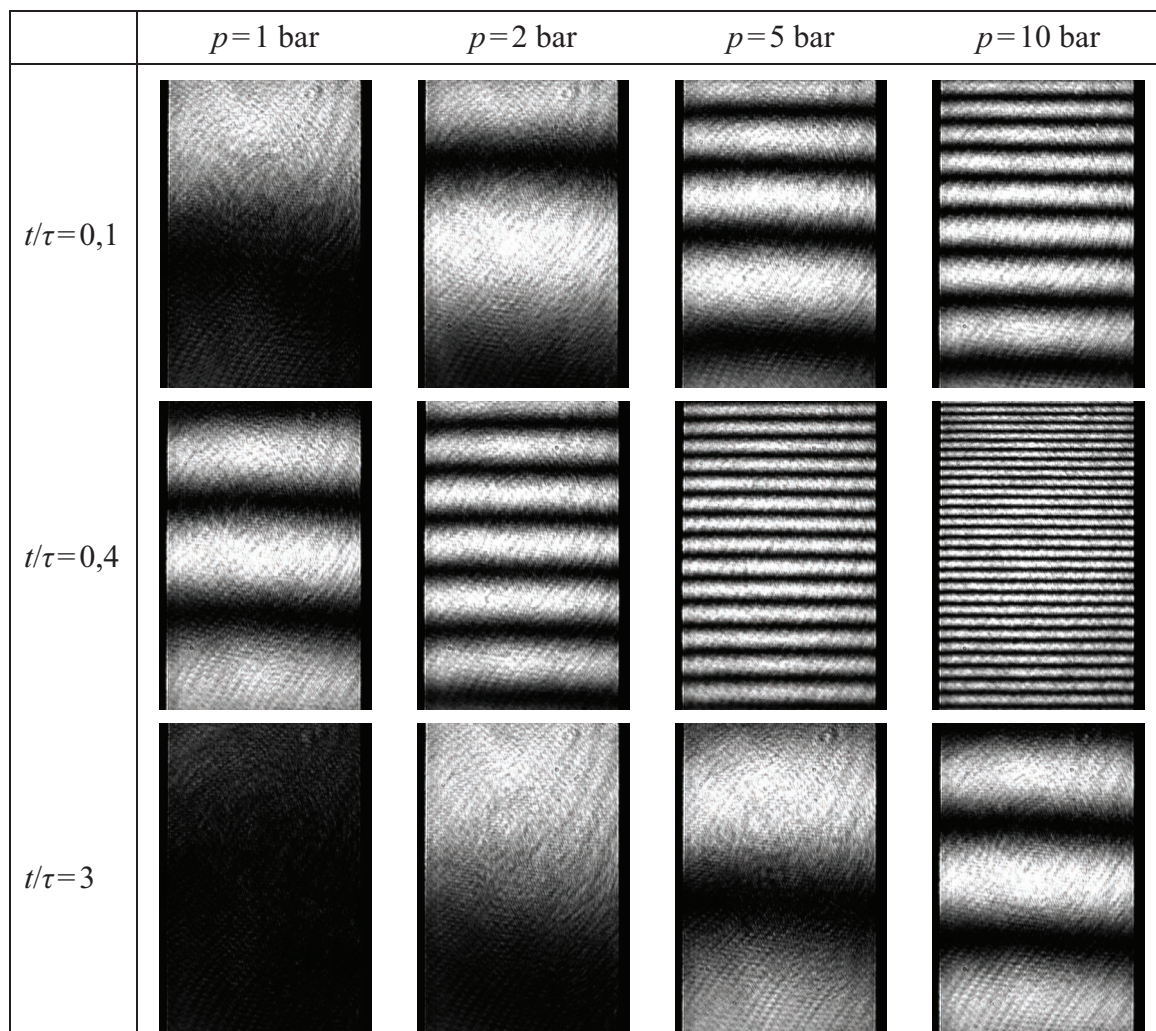


Abbildung B.12: Interferenzbilder während der Diffusionsmessungen bei 293,15 K und Drücken von 1, 2, 5 und 10 bar

Die Anzahl der Interferenzstreifen pro Bild vergrößert sich nahezu proportional mit dem Druck, was durch den größer werdenden Brechungsindexunterschied der reinen Gase verursacht wird, vgl. Abbildung 4.2. Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die Unsicherheiten der Diffusionsmessungen, vgl. Abschnitt 5.4. Zu Beginn und zum Ende der Diffusion ist die Analyse der Interferenzbilder mit großen Unsicherheiten verbunden. Insgesamt ist eine zuverlässige Bestimmung der Intensitätsminima mit relativ geringen Unsicherheiten erst ab einem Druck von ca. 2 bar möglich, weshalb beim Gaspaar Ar-Ne Diffusionsmessungen bei Drücken kleiner als 1 bar nicht sinnvoll sind.

Anhang C Messprogramm zur Prozessvisualisierung und Automatisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Nutzung der Programmierungsumgebung LabWindows™/CVI der Fa. National Instruments, USA, ein umfangreiches Messprogramm zur Prozessvisualisierung und Automatisierung der Messabläufe entwickelt, welches aus sieben Unterprogrammen besteht. Hierfür wurden die vorhandenen Programme "Befüllung", "Intensitätsprofile und Kalibrierung" sowie "Auswertung" von Baranski [1] überarbeitet und erweitert. Die Programme "Betrieb", "Bildaufnahme", "Brechungsindex" und "Temperatur" wurden komplett neu entwickelt.

Mit Hilfe der Programme werden sämtliche Messgeräte gesteuert, die Messungen durchgeführt und die Interferenzbilder ausgewertet. Die Daten werden schließlich in spezifischen Textdateien gespeichert. Die folgenden Abschnitte enthalten Abbildungen der grafischen Oberflächen der Programme sowie Beschreibungen zu ihrer Bedienung.

C.1 Programm "Betrieb"

Das Programm "Betrieb" gibt einen Überblick zum Betriebszustand der Diffusionszelle und wird genutzt, um die Werte an den Druck- und Temperaturmessstellen auszulesen, anzuzeigen und ihren zeitlichen Verlauf in Diagrammen darzustellen. Des Weiteren werden der Umwälzthermostat und die Bewegung des Schiebers mit diesem Programm gesteuert.

Abbildung C.1 zeigt die grafische Oberfläche des Programms. In der Mitte des Bildschirms ist die Diffusionszelle schematisch dargestellt (1). Aus den vom Digitalmultimeter eingelesenen Widerstandswerten, vgl. Abschnitt 3.3.4, werden die Temperaturen berechnet und in entsprechende Felder eingetragen. Im Diagramm (2) werden die Temperaturwerte in Abhängigkeit von der Zeit unter Berücksichtigung des Timerintervalls wiedergegeben. Das Timerintervall des Programms kann dabei zwischen drei und 30 Sekunden umgeschaltet werden. Im Bildschirmbereich (3) befinden sich die Schaltflächen zum Ein- und Ausschalten des Kälte-Umwälzthermostaten und zur Vorgabe der Solltemperatur. Diese bezieht sich auf die Badtemperatur des Thermostaten und weicht in der Regel etwas von der sich in der Diffusionszelle einstellenden Temperatur ab. Der zeitliche Verlauf von Bad- und Solltemperatur ist im Diagramm (4) veranschaulicht. Im stationären Betrieb beträgt die Regelabweichung $\pm 0,01$ K.

Im rechten oberen Bildschirmbereich (5) wird der vom Vakuummeter des Turbo-Molekular-Pumpstands eingelesene Druck angezeigt, vgl. Abschnitt 3.3.1, und in einem Diagramm als Funktion der Zeit dargestellt. Die Absolutdruckaufnehmer der Diffusionszelle, vgl. Abschnitt 3.3.3, sind im linken Bildschirmbereich (6) schematisch abgebildet. Die Drücke werden vom Programm eingelesen und in entsprechende Felder eingetragen. Im Menü (7) kann der Messbereichsendwert des 3 bar Präzisions-Absolut-

druckaufnehmers eingestellt werden. Im Diagramm (8) wird der zeitliche Druckverlauf dargestellt.

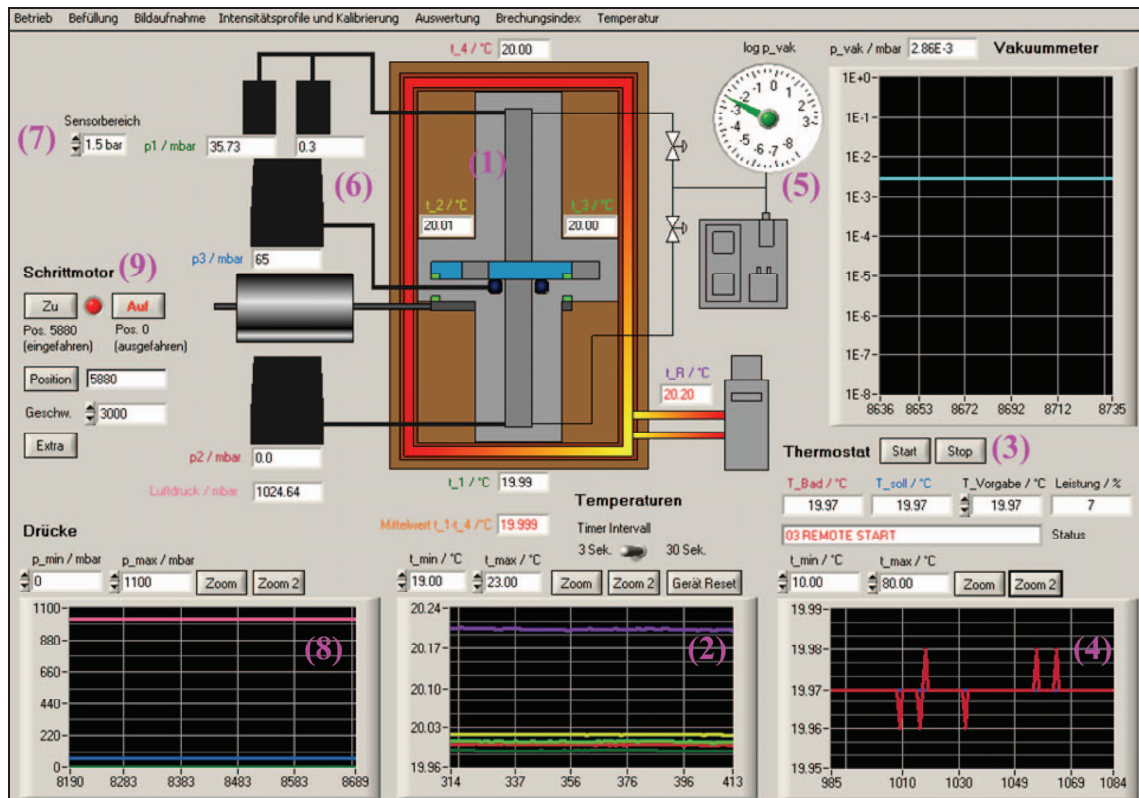


Abbildung C.1: Grafische Oberfläche des Programms "Betrieb"

Die Steuerung des Schrittmotors zum Öffnen und Schließen des Schiebers erfolgt mit den Schaltflächen (9). In Abhängigkeit von der Schieberposition, welche vom Programm eingelesen und angezeigt wird, ändert sich die Darstellung im Schema (1) der Diffusionszelle. Der Schieber kann nur bewegt werden, wenn der Druck p_3 in der aufblasbaren Dichtung kleiner ist als die Drücke p_1 und p_2 in der Diffusionszelle. Dies wird durch eine grüne bzw. rote LED angezeigt. Durch Klicken auf "Extra" erscheint ein neues Fenster mit weiteren Schaltflächen, mit deren Hilfe die Position des Schrittmotors auf null gesetzt werden kann und definierte Absolut- und Relativbewegungen durchgeführt werden können. Diese Funktionen sind zur Justierung des Schrittmotors während des Zusammenbaus der Diffusionszelle erforderlich. Der Schrittmotor benötigt für einen Hub von einem Millimeter 160 Schritte. Somit entspricht die Position 5880 einem Hub von 36,75 mm. Die Bewegung des Motors wird über eine Stange auf den Magnetrahmen der Diffusionszelle übertragen, vgl. Abbildung 3.3. Die Geschwindigkeit des Schrittmotors wurde auf 3000 Schritte pro Sekunde eingestellt. Unterhalb dieser Geschwindigkeit bewegt sich der Schieber aufgrund des Stick-Slip-Effekts ungleichmäßig.

C.2 Programm "Befüllung"

Mit diesem Programm wird das Befüllen der Diffusionszelle und der pneumatischen Dichtung bei der Durchführung der Diffusionsmessungen geregelt, vgl. Abschnitt 5.1. Zum Befüllen der Diffusionszelle werden die Sollwerte der Drücke an die PID-Regelgeräte (28, 29) ausgegeben, vgl. Abbildung 3.10, woraus die entsprechende Öffnung der Magnetventile (10, 11) resultiert. Für das Befüllen der pneumatischen Dichtung wurde in diesem Programm ein Softwareregler programmiert, welcher direkt die Stellung des Magnetventils (17) berechnet. Abbildung C.2 zeigt die grafische Oberfläche des Programms "Befüllung".

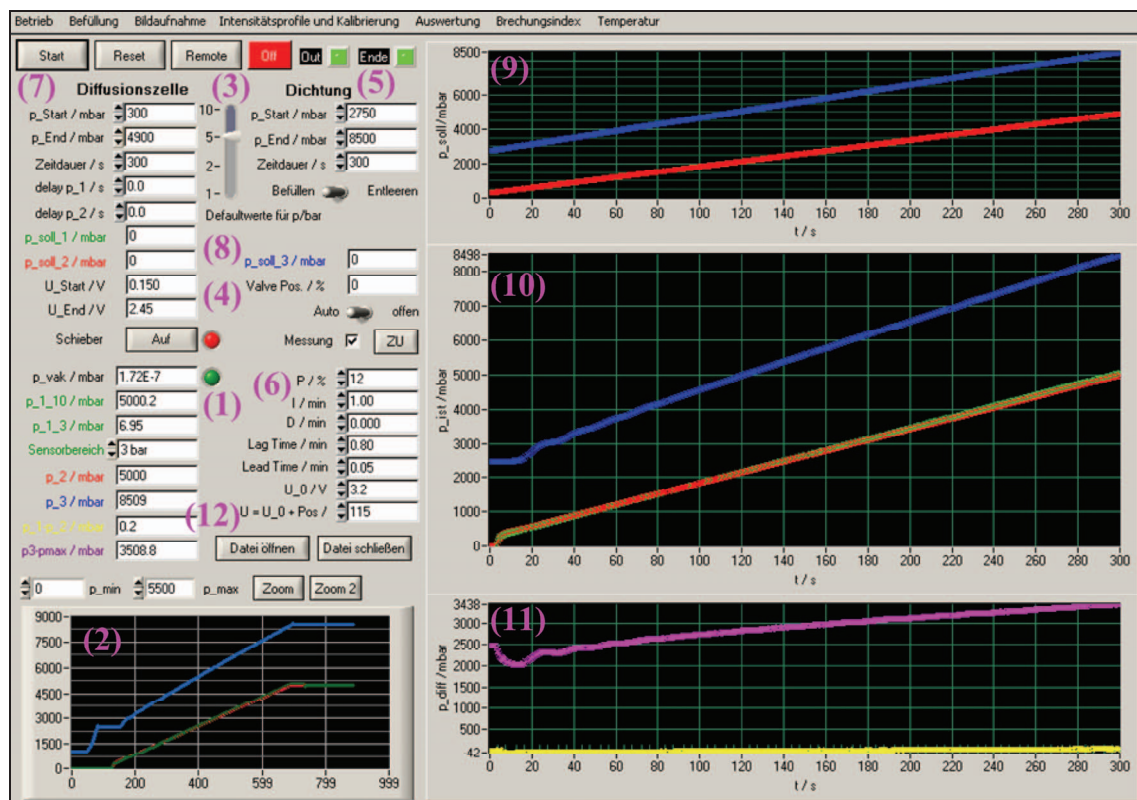


Abbildung C.2: Grafische Oberfläche des Programms "Befüllung"

Nach dem Starten des Programms werden in den Feldern bei (1) die aktuellen Werte der Drucksensoren angezeigt, d. h. der Vakuumdruck, die Drücke der 10 und 3 bar Sensoren der oberen Halbzelle sowie die der Drucksensoren der unteren Halbzelle und der pneumatischen Dichtung. Des Weiteren wird die Druckdifferenz der Halbzellen untereinander sowie die der Dichtung bezüglich des maximalen Druckes in den Halbzellen berechnet und angezeigt. Im Diagramm (2) wird der zeitliche Verlauf der Drücke dargestellt.

Im Bildschirmbereich (3) werden die Sollwerte für die Befüllung, z. B. bis zu einem Enddruck von 5 bar, vorgegeben. Mit Hilfe des Schiebereglers werden voreingestellte Werte in die Felder eingetragen. Beim Befüllen der Diffusionszelle wird, abweichend von Abbildung 3.11, ein Startdruck von 300 mbar vorgegeben, damit die Magnetventile zu Beginn schneller öffnen. Der Enddruck wird auf 4900 mbar begrenzt, um eine zu

hohe Füllung der Zelle zu verhindern. Die Sollwerte des Druckes werden in eine Spannung (4) zwischen 0 und 5 V umgerechnet, wobei 5 V einem Maximaldruck von 10 bar entsprechen. Die Sollwerte werden von einer Analogausgangskarte an die PID-Regelgeräte ausgegeben, vgl. Abschnitt 3.3.3. Diese sind so konfiguriert, dass die Diffusionszelle mit einer Geschwindigkeit von 1 bar pro Minute befüllt werden kann und dass sich dabei die Druckdifferenzen zwischen den Halbzellen auf weniger als ± 50 mbar belaufen. Entsprechend beträgt die Zeitdauer für das Befüllen mit einem Enddruck von 5 bar 300 s.

Beim Befüllen der pneumatischen Dichtung (Bildschirmbereich (5)) liegt der Startdruck ebenfalls etwas über dem Ausgangsdruck von 2500 mbar, und der Enddruck beträgt bei 5 bar Zellendruck gemäß Tabelle 3.1 8500 mbar. In den Feldern bei (6) sind die Parameter des PID-Reglers wiedergegeben. Dieser ermittelt aus der Sollwertvorgabe und dem Istwert des Druckes p_3 eine Ventilposition zwischen 0 (geschlossen) und 100 % (ganz geöffnet). Mit dieser wird eine Spannung berechnet ($U = 3,2 \text{ V} + \text{Ventilposition}/115$), die von einer programmierbaren Spannungsquelle zum Öffnen des Ventils ausgegeben wird.

Vor dem Befüllen werden die Membranventile zwischen der Diffusionszelle und dem Vakuum-Pumpstand geschlossen. Nach Klicken auf "Start" (7) werden die Sollwerte in Form einer Rampe entsprechend den eingestellten Werten der Start- und Enddrücke vorgegeben. Die aktuellen Sollwerte werden in die Felder (8) eingetragen; der zeitliche Verlauf ist im Diagramm (9) dargestellt. Die während des Füllvorgangs kontinuierlich gemessenen Istwerte werden im Diagramm (10) abgebildet. Das Diagramm (11) veranschaulicht die berechneten Druckdifferenzen zwischen den Halbzellen und zwischen Diffusionszelle und Dichtung. Während des Befüllens werden alle Werte in der Datei "Befüllung_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" gespeichert, wobei der Dateiname die Zeitangaben zum Start der Befüllung einschließt. Das Befüllen endet nach der eingestellten Zeit automatisch, und die Magnetventile werden geschlossen.

Wenn nicht befüllt wird, können mit diesem Programm im Rahmen von Dichtheitstests auch Druckwerte über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet werden. Hierfür wird mit Hilfe der Schaltfläche (12) eine Datei mit dem Namen "Drücke_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" angelegt, in welcher die Druckwerte im Abstand von einer Sekunde gespeichert werden.

C.3 Programm "Bildaufnahme"

Das Programm "Bildaufnahme" ist das eigentliche Messprogramm zur Aufzeichnung der Interferenzbilder der Diffusions- und Brechungsindexmessungen mit den zugehörigen Werten für Aufnahmezeit, Temperaturen und Drücke. Des Weiteren wird es bei der Justierung der optischen Systeme benutzt, vgl. Anhang B.1.4.

Abbildung C.3 zeigt die grafische Oberfläche des Programms. Im Bildschirmbereich (1) wird das Kamerabild angezeigt, für das die Intensitätsprofile in horizontaler und vertikaler Richtung ermittelt werden. Diese sind links bzw. unterhalb des Kamerabildes dar-

gestellt. Mit dem Reiter (2) kann zwischen den Ansichten der unteren und oberen Kamera gewechselt werden. Im rechten Bereich (3) wird die Bildaufnahme gesteuert. Zunächst wird die Nummer des verwendeten Hologramms in das entsprechende Feld eingegeben. Durch Klicken auf "Einzelbild" wird ein neues Bild aufgenommen und dargestellt. Dieses Bild wird unter dem Dateinamen "Bild_temp.bmp" auf der Festplatte gespeichert und bei jeder Aktualisierung überschrieben. Im Zusammenhang mit der Justierung der optischen Systeme ermöglicht der Messrechner die kontinuierliche Aufnahme von maximal fünf Einzelbildern pro Sekunde mit der unteren Kamera und zwei Einzelbildern pro Sekunde mit der oberen. Dieses wird durch die oberen Schaltflächen "Start" und "Stop" im Bereich (3) initiiert bzw. beendet. Die Regler "Kontrast" und "Helligkeit" können verstellt werden, um einen optimalen Kontrast der Interferenzstreifen einzustellen. Durch Klicken auf "Datei öffnen" erscheint die Konfigurationsdatei der jeweiligen Kamera, worin die eingestellten Werte gespeichert werden können.

Vor dem Start einer Diffusions- oder Brechungsindexmessung werden das gewünschte Triggerintervall sowie die Intervalle für die Temperaturmessung und Bildspeicherung festgelegt. Für die Diffusionsmessungen sind voreingestellte Werte im Programm hinterlegt, die in Abhängigkeit vom Druck in der Diffusionszelle in die Felder eingetragen werden, wenn der entsprechende Haken bei "automatisch" gesetzt ist. Aufgrund des mit der Zeit exponentiell abklingenden Konzentrationsgradienten ist ein Algorithmus programmiert, der die Intervalle zum Ende der Diffusion hin automatisch vergrößert.

Durch Klicken auf "Start" beginnt die Bild- und Messwertaufnahme. Dabei werden die Temperaturen in der Diffusionszelle und im Labor, der Druck in der Diffusionszelle und der Luftdruck von den entsprechenden Messgeräten ausgelesen. Die Werte werden im unteren Bildschirmbereich (4, 5) angezeigt und grafisch dargestellt. Des Weiteren wird für jede Kamera eine Textdatei "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" angelegt, in der die Informationen zur Bildaufnahme und die Messwerte gespeichert werden.

Die Schaltflächen oberhalb von (7) werden für die Diffusionsmessungen genutzt. Nach dem Einstellen des Nullfeldes wird das Magnetventil zur Absenkung des Druckes in der aufblasbaren Dichtung geöffnet (Schalterstellung "auf"). Ist in der Dichtung ein Druck p_3 unterhalb des Druckes in der Diffusionszelle erreicht, wird das Ventil durch eine erneute Betätigung des Schalters wieder geschlossen. Daraufhin öffnet der Schieber automatisch, und die Bildaufnahme wird vom Programm gestartet. Die Aufzeichnung der Diffusionsmessung wird vom Programm beendet, sobald eine reduzierte Zeit von $t/\tau = 4$ erreicht wird.

Bei einer Brechungsindexmessung wird der entsprechende Haken im Bildschirmbereich (6) gesetzt und der Sollwert des Druckgradienten in mbar/s für die langsame Evakuierung der Diffusionszelle eingestellt. Während der Messung wird der aktuelle Druckgradient aus den Werten von jeweils zwei aufeinander folgenden Bildern berechnet. Die automatisierte Spannungsausgabe regelt entsprechend die Öffnung des Magnetventils und hält den Druckgradienten konstant. Das Programm stoppt die Brechungsindexmessung selbständig, sobald ein Druck von 100 mbar erreicht wird. Der Grund hierfür ist, dass die Vakuumpumpe durch die geringen Leitungsquerschnitte nicht in der Lage ist, den Druckgradienten weiter konstant zu halten, selbst wenn das Magnetventil maximal geöffnet ist.

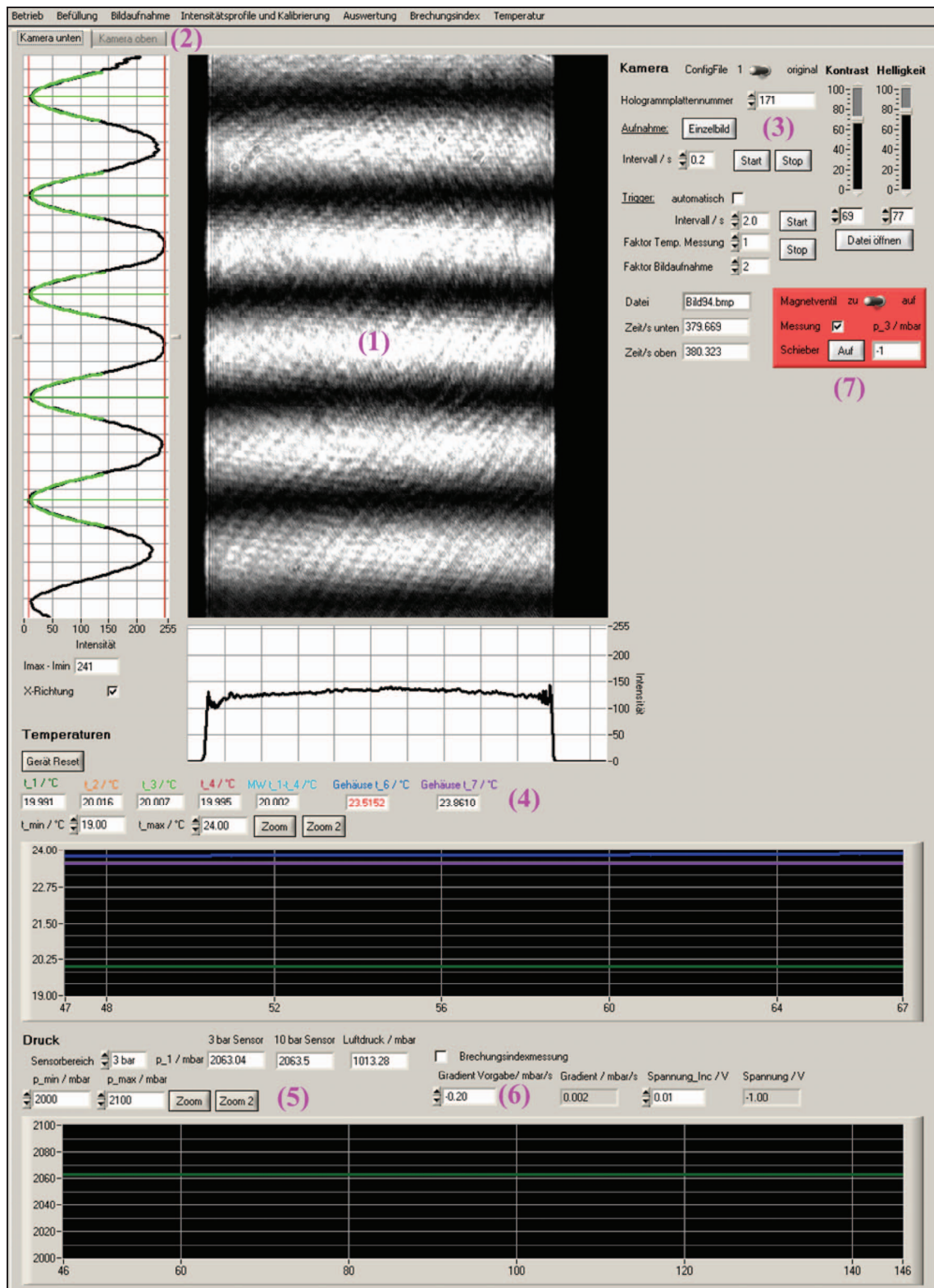


Abbildung C.3: Grafische Oberfläche des Programms "Bildaufnahme"

C.4 Programm "Intensitätsprofile und Kalibrierung"

Mit diesem Programm werden der Abbildungsmaßstab und der Abstand der Bilder zur Scherebene der Diffusionszelle aus Aufnahmen des Kalibriermaßstabes bestimmt, vgl. Anhang B.3. Des Weiteren werden die Intensitätswerte aus den gespeicherten Interferenzbildern der Diffusions- und Brechungsindexmessungen ermittelt.

Abbildung C.4 gibt die grafische Oberfläche des Programms "Intensitätsprofile und Kalibrierung" wieder. Zur Auswertung einer Aufnahme des Kalibriermaßstabes wird diese durch Klicken auf "Bild laden" (1) geladen, woraufhin die Darstellung im Bereich (2) erfolgt. Der gewünschte rechteckige Bereich zur Intensitätsanalyse, gekennzeichnet als blauer Rahmen, kann nun durch Ziehen mit der Maus auf dem Bild oder durch direkte Eingabe der Pixel-Positionen in die Felder (3) und Klicken auf "Anwenden" festgelegt werden. Nach Klicken auf "Profil bestimmen" (4) werden die Daten der ausgewählten Pixel eingelesen, welche entsprechend der 8 bit Graustufenauflösung der Kameras Intensitätswerte zwischen 0...255 repräsentieren. Die Mittelwerte der Intensitäten der horizontalen Bildzeilen sind als schwarze Kurve im Diagramm (5) veranschaulicht. Das Intensitätsprofil kann über einen Filter (6) geglättet werden. Dies dient allerdings nur zum Testen des Filters für das Programm "Auswertung", vgl. Anhang C.5, und hat keine Auswirkung auf die weitere Verarbeitung der Bilddaten. Im Feld (7) muss der Absolutwert des ersten Striches der mm-Teilung eingetragen werden, damit der Abstand der Bildaufnahme zur Scherebene der Diffusionszelle richtig bestimmt wird. Nach Klicken auf "Schnittgerade" (8) erscheint eine hellblaue Gerade im Diagramm (5), welche mit der Maus vertikal verschoben werden kann. Durch Klicken auf "Minima" erfolgt die Bestimmung der Minimapositionen, wobei Parabeln an die unterhalb und knapp oberhalb der Geraden verfügbaren Intensitätswerte angepasst werden. Die berechneten Pixelwerte der Scheitelpunkte der Parabeln entsprechen jeweils der Mitte eines Striches der mm-Teilung des Maßstabes und werden als rote Geraden in das Diagramm (5) und das Bild (2) eingezeichnet.

Im Diagramm (9) werden die ermittelten Pixelwerte der Minima in Abhängigkeit von der Maßstabslänge aufgetragen. Dabei wird dem ersten Minimum der in Feld (7) eingetragene Wert zugeordnet, und für jedes weitere Minimum erhöht sich der Wert um 1 mm. Aus einer linearen Regression ergeben sich sowohl der Abbildungsmaßstab in Pixel pro mm (10) als auch der Abstand L_0 von der Oberkante der Bildaufnahme zur Scherebene der Diffusionszelle. Die Abweichungen der ermittelten Pixelwerte der Minima von den aus der linearen Regression resultierenden Werten werden im Diagramm (11) dargestellt. Im Bildschirmbereich (12) können die ermittelten Kalibrierdaten in einer Tabelle zwischengespeichert werden. Bei einer Aufnahme des Kalibriermaßstabes der oberen Halbzelle muss der Schalter (1) betätigt werden, da die mm-Teilung vom Programm spiegelverkehrt ausgewertet werden muss.

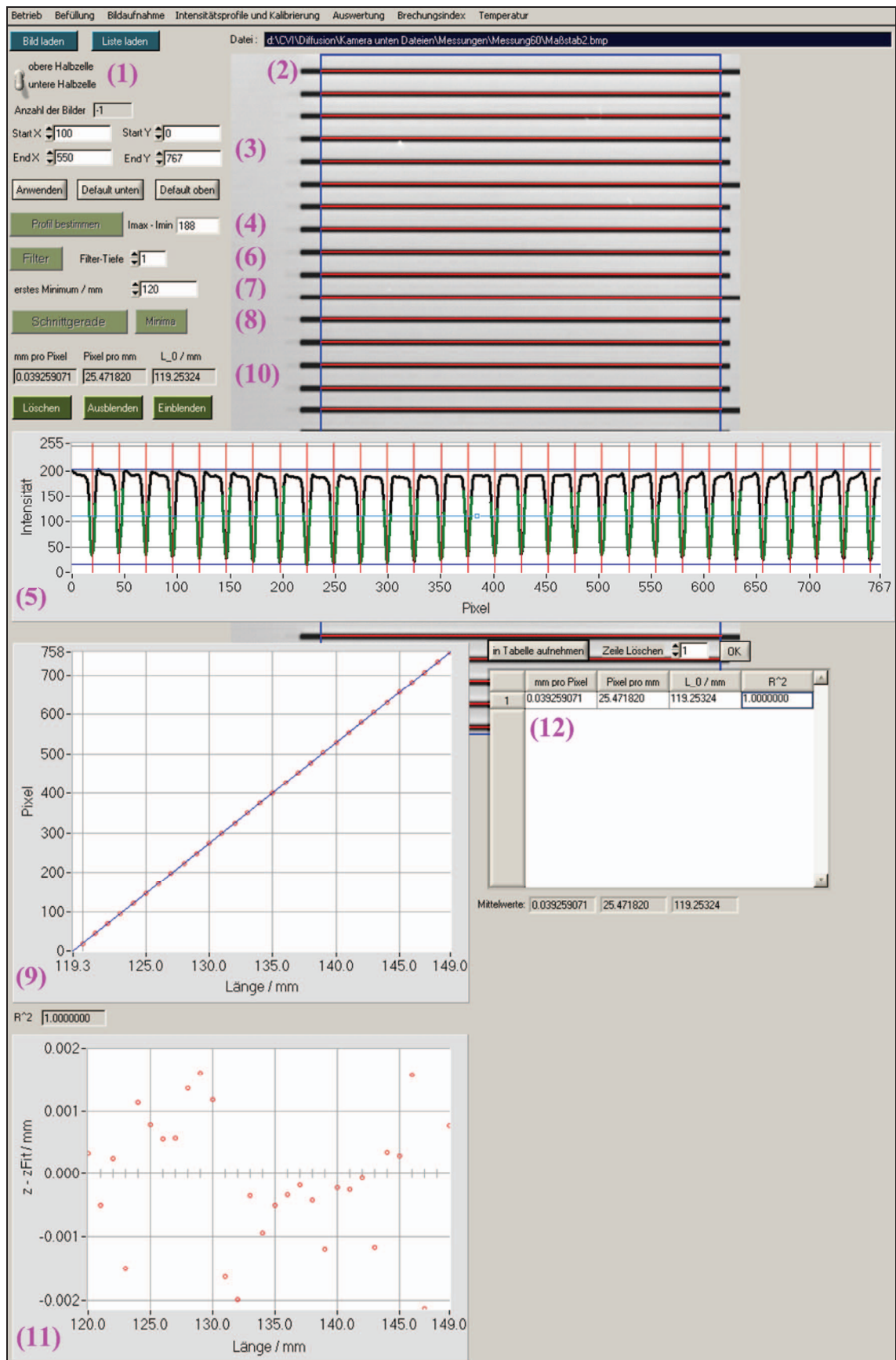


Abbildung C.4: Grafische Oberfläche des Programms "Intensitätsprofile und Kalibrierung"

Zur Bestimmung der Intensitätswerte aus den aufgenommenen Interferenzbildern der Diffusions- und Brechungsindexmessungen wird zunächst das erste Bild mit dem Dateinamen "Bild0.bmp" geladen. Bei einer Brechungsindexmessung, vgl. Abschnitt 4.3, wird mit Hilfe der Felder (3) eine Zeile in der Mitte des Bildes ausgewählt und durch "Anwenden" bestätigt. Nach Klicken auf "Liste laden" im Bildschirmbereich (1) öffnet sich ein Fenster, in welchem die Datei "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" ausgewählt wird, die vom Programm "Bildaufnahme", vgl. Anhang C.3, während der Messung erstellt wurde. Daraufhin werden die Intensitätswerte der ausgewählten Zeile, automatisiert für alle Bilder, ermittelt. Ist der Vorgang beendet, werden die erhaltenen Intensitätswerte der Bilder, zusammen mit der jeweils zugeordneten Aufnahmezeit sowie den für die Auswertung erforderlichen Werten für Drücke und Temperaturen, in der Datei "Profile.txt" gespeichert.

Bei der Auswertung der Interferenzbilder einer Diffusionsmessung, vgl. Abschnitt 5.2.2, wird das Intensitätsprofil über die gesamte Bildhöhe bestimmt, wobei es an den Seiten durch die Breite der Diffusionszelle begrenzt wird, vgl. Abbildung 5.1. Für den rechteckigen auszuwählenden Bereich können voreingestellte Werte, welche nach Festlegung des Zoom-Bereiches der Objektive und Bestimmung des Abbildungsmaßstabes ermittelt wurden, durch Klicken auf "Default unten" bzw. "Default oben" in die Felder (3) eingetragen werden. Nach Klicken auf "Liste laden" und Auswahl der Bilder-Datei werden die Intensitätswerte aller Zeilen für alle Bilder ermittelt und in der Datei "Profile.txt" gespeichert, was aufgrund der Größe der Matrix eine längere Rechenzeit in Anspruch nehmen kann. Dabei werden die Kalibrierdaten (12), welche zur Auswertung der Messung erforderlich sind, ebenfalls mit in die Datei geschrieben. Die Werte für Zeiten, Drücke und Temperaturen werden in der Datei "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" belassen und im folgenden Programm "Auswertung" separat eingelesen.

C.5 Programm "Auswertung"

Mit dem Programm "Auswertung" werden die Intensitätsprofile der aufgezeichneten Bilder der Diffusionsmessungen ausgewertet. Dabei werden die Minimapositionen in den Intensitätsprofilen bestimmt und diesen Werte für die Interferenzstreifenordnungen sowie für Zeit, Druck und Temperatur zugeordnet, woraus schließlich Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

Abbildung C.5 zeigt die grafische Oberfläche des Programms. Mit Hilfe der Schaltfläche (1) wird zunächst die Datei "Profile.txt", welche mit dem Programm "Intensitätsprofile und Kalibrierung" erstellt wurde, vgl. Anhang C.4, geladen. Die Kalibrierdaten werden dabei in die Felder (2) eingetragen. Daraufhin werden aus der Datei "Bilder_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" die Werte für die Zeiten, Drücke und Temperaturen der Bilder eingelesen. Dann werden in den Feldern (3) die Werte für Druck und Temperatur der Messreihe eingestellt. Von diesen hängt der Wert im Feld (4) für die Mindestzahl der Pixel ab, an deren Intensitätswerte im weiteren Verlauf der Auswertung Polynome angepasst werden. Dabei ist zu beachten, dass bei höheren Drücken wesentlich

schmalere Interferenzstreifen entstehen, woraus kleinere voreingestellte Werte für die Eintragung in (4) resultieren.

Nach Klicken auf "Minima" (5) werden die Intensitätsprofile aller Bilder automatisch nacheinander im Diagramm (6) als rote Kurve dargestellt. Mit Hilfe einer Schnittgeraden (hellblaue Linie) werden diejenigen Pixelwerte ausgewählt, an deren Intensitätswerte Polynome (gelb) angepasst werden. Die Ordnung der Polynome kann zuvor im Feld (7) eingestellt werden, wobei sich die dritte Ordnung als am geeignetsten erwiesen hat. Die Lage der Schnittgeraden wird für jedes Intensitätsprofil automatisch aus $(I_{\max} - I_{\min})/2$ berechnet und kann bei Bedarf für alle Profile im Winkel oder horizontal verändert werden (8). Mit Hilfe eines Filters (9) kann das Intensitätsprofil geglättet werden. Dies erwies sich jedoch als nicht erforderlich, da durch die Polynomfits sowie so ein Ausgleich der Intensitätswerte erfolgt. Die ermittelten Minima der Polynome werden vom Programm in das Textfeld (10) eingetragen.

Nach einem ersten Durchlauf zur Bestimmung der Minimapositionen ist es erforderlich, in die Felder (11) die Bildnummer des ersten Interferenzstreifens (0. Interferenzstreifenordnung) und diejenige des letzten Interferenzstreifens einzutragen. Hierbei ist es hilfreich, sich die gespeicherten Bilder der Messung im Windows[®]-Explorer anzusehen, da die Minima am Anfang und am Ende der Messung nur unsicher bestimmt werden können, wie das Diagramm (6) für das letzte Bild zeigt. Werden die Minima der ersten Interferenzstreifen nicht richtig erkannt, was bei niedrigen Drücken der Fall sein kann, muss die Interferenzstreifenordnung im Feld (12) um die fehlenden Streifen erhöht werden. Anschließend werden die Minima nach Klicken auf die Schaltfläche (5) erneut bestimmt.

Das Programm ermöglicht die Berechnung von Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten aus vereinfachten Gleichungen, welche auch bei der Analyse der Messunsicherheiten benutzt werden, vgl. Abschnitt 5.4. Hierfür werden zunächst in den Feldern (13) Werte für die ersten Brechungsvirialkoeffizienten der reinen Gase in der Form $A_R = 2/3 a_1$ ausgewählt. Die Berechnung wird durch Klicken auf die Schaltfläche "Auswerten" (14) gestartet. Im Diagramm (15) sind die absoluten Positionen z der Interferenzstreifen, welche aus den Kalibrierdaten und den Pixelwerten der Minima der Polynomfits berechnet werden, als Funktion der Zeit dargestellt. An die sich zeitlich ändernden Positionen der Interferenzstreifen wird jeweils ein Polynom dritten Grades (16) angepasst (rot), um Streuungen auszugleichen. Zum Ende der Diffusion hin vergrößert sich aufgrund des geringer werdenden Konzentrationsgradienten der zeitliche Abstand der Interferenzstreifen. Gleichzeitig können die Intensitätsminima der immer breiter werdenden Streifen nur noch in der Bildmitte bestimmt werden. Jedem Streifen k_{mix} wird eine feste Konzentration in Form des Molenbruches zugeordnet, vgl. Gleichungen (5.23). Die Molenbrüche sind im Diagramm (17) als Funktion des Ortes wiedergegeben, wobei die Konzentrationswerte bzw. Interferenzstreifen eines Bildes mit einer schwarzen Linie verbunden sind.

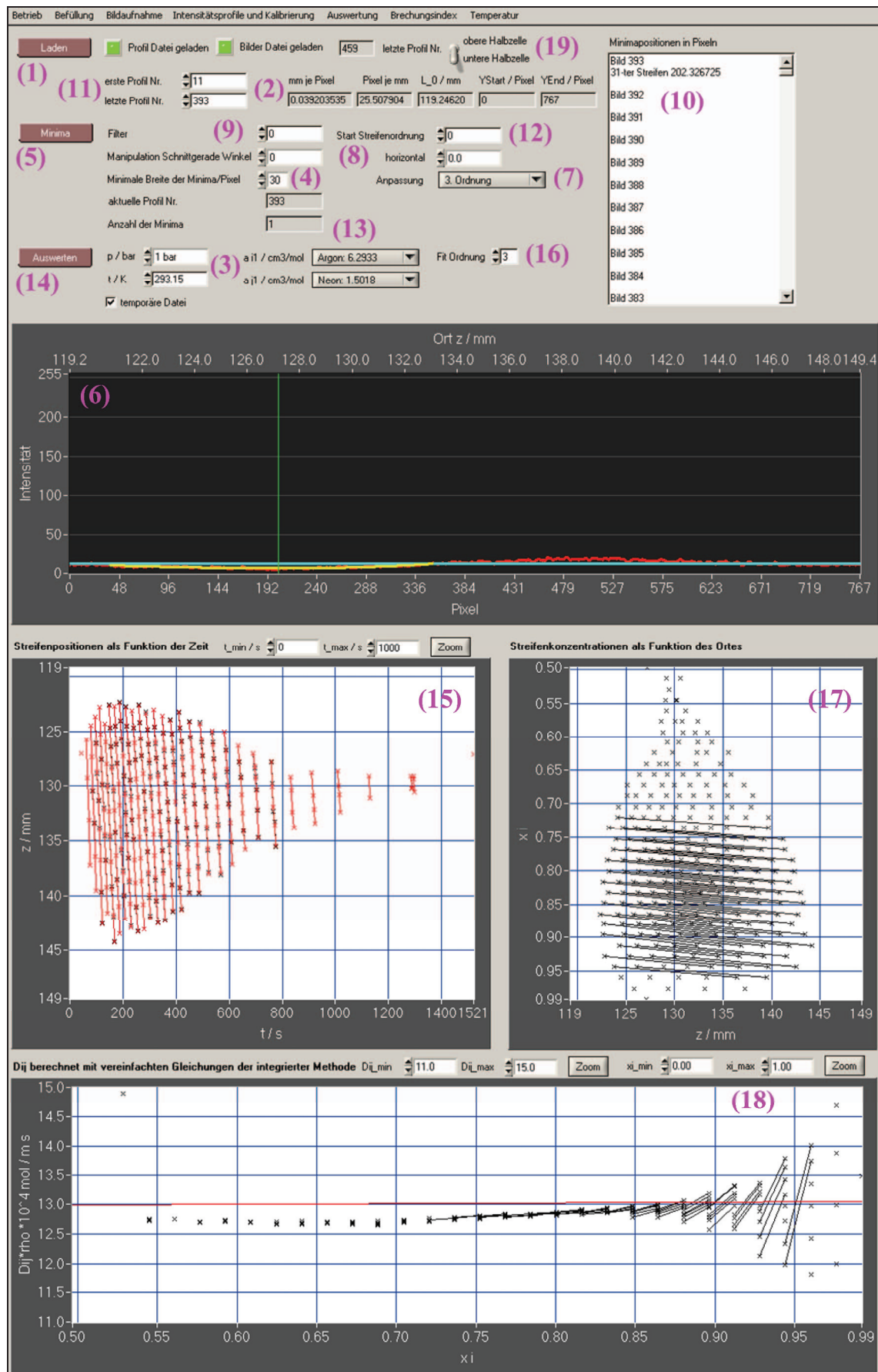


Abbildung C.5: Grafische Oberfläche des Programms "Auswertung"

Schließlich werden die Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (5.15) berechnet. Das Diagramm (18) zeigt das Produkt $D_{ij}\rho$ als Funktion des Molenbruches x_i der schweren Komponente. Die rote Linie repräsentiert konzentrationsabhängige Literaturdaten von Arora *et al.* [26] für die Temperatur der Messreihe. Die experimentellen Werte (schwarze Symbole), die aus einem aufgenommenen Bild resultieren, sind durch schwarze Linien verbunden. Zu Beginn der Messung (große Molenbrüche) sind die Ergebnisse für $D_{ij}\rho$ durch eine große Streuung charakterisiert, welche durch die Vernachlässigung der Terme mit $m \geq 1$ in Gleichung (2.21) verursacht wird. Die Auswertung mit dieser Beziehung ist nur bei großen Diffusionszeiten gerechtfertigt, vgl. Abbildung 2.16.

Die berechneten Werte für Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten sowie die Messwerte für die Interferenzstreifenordnungen, Orte, Zeiten, Temperaturen in der Diffusionszelle und im Labor, für die Drücke in der Diffusionszelle und den Luftdruck werden in der Datei "Werte.txt" gespeichert. Eine genauere Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Messwerten wird mit einem in Mathcad[®] geschriebenen Programm durchgeführt, vgl. Abschnitt 5.2.

Zur Auswertung der in der oberen Halbzelle aufgezeichneten Interferenzbilder des Diffusionsexperiments muss der Schalter (19) betätigt werden, damit die Interferenzstreifenordnungen richtig zugeordnet werden. Dabei bewegen sich die Interferenzstreifen in umgekehrter Richtung, d. h. von unten nach oben durch die Bilder.

C.6 Programm "Brechungsindex"

Mit diesem Programm werden die im Rahmen der Brechungsindexmessungen als Funktion der Aufnahmezeit ermittelten Intensitätswerte ausgewertet. Dazu werden zunächst die Zeiten bestimmt, für die die Intensitätswerte minimal werden. Den ermittelten Zeitwerten werden Interferenzstreifenordnungen sowie Drücke und Temperaturen der Messung zugeordnet. Aus diesen Daten wird der Brechungsindex als Funktion der Stoffmengendichte berechnet, vgl. Abschnitt 4.3.

Die grafische Oberfläche des Programms "Brechungsindex" ist in Abbildung C.6 dargestellt. Nach Klicken auf "Profil laden" (1) wird die Datei "Profile.txt" ausgewählt, welche mit dem Programm "Intensitätsprofile und Kalibrierung" erstellt wurde, vgl. Anhang C.4. Die Intensitätswerte werden geladen und als rote Kurve im Diagramm (2) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Zur Bestimmung der Minima wird wieder mit einer verschiebbaren Schnittgeraden (blaue horizontale Gerade) gearbeitet, mit der die Intensitätswerte (rote Symbole) für die Anpassung mit Polynomen ausgewählt werden. Die Ordnung der Polynome sowie die Mindestzahl der anzupassenden Messpunkte werden in den Feldern (3) eingestellt. Nach Klicken auf "Minima" (1) werden die Polynome (gelb) an die Intensitätswerte angepasst und die Zeitwerte (grüne vertikale Geraden) für die Minima, die den Interferenzstreifenordnungen entsprechen, berechnet. Da diese Zeitwerte von den konkreten Aufnahmezeiten der Bilder abweichen, werden die Werte für Druck und Temperatur der Intensitätsminima aus den Daten für die Bilder interpoliert. Hierfür wird an die gemessenen Drücke und Temperaturen der ausgewählten Messpunkte jeweils ein Polynom zweiten Grades angepasst und der dem Minimum

entsprechende Wert berechnet. Schließlich werden die Interferenzstreifenordnungen mit den zugehörigen Werten für die Temperaturen in der Diffusionszelle und im Labor, für den Druck in der Diffusionszelle und für den Luftdruck in der Datei "Werte.txt" gespeichert.

Bei der Auswertung von Intensitätswerten aus Interferenzbildern der oberen Halbzelle wird identisch vorgegangen. Die anschließende Berechnung der Brechungsindizes aus den Messwerten erfolgt mit einem in Mathcad[®] geschriebenen Programm, vgl. Abschnitt 4.3.

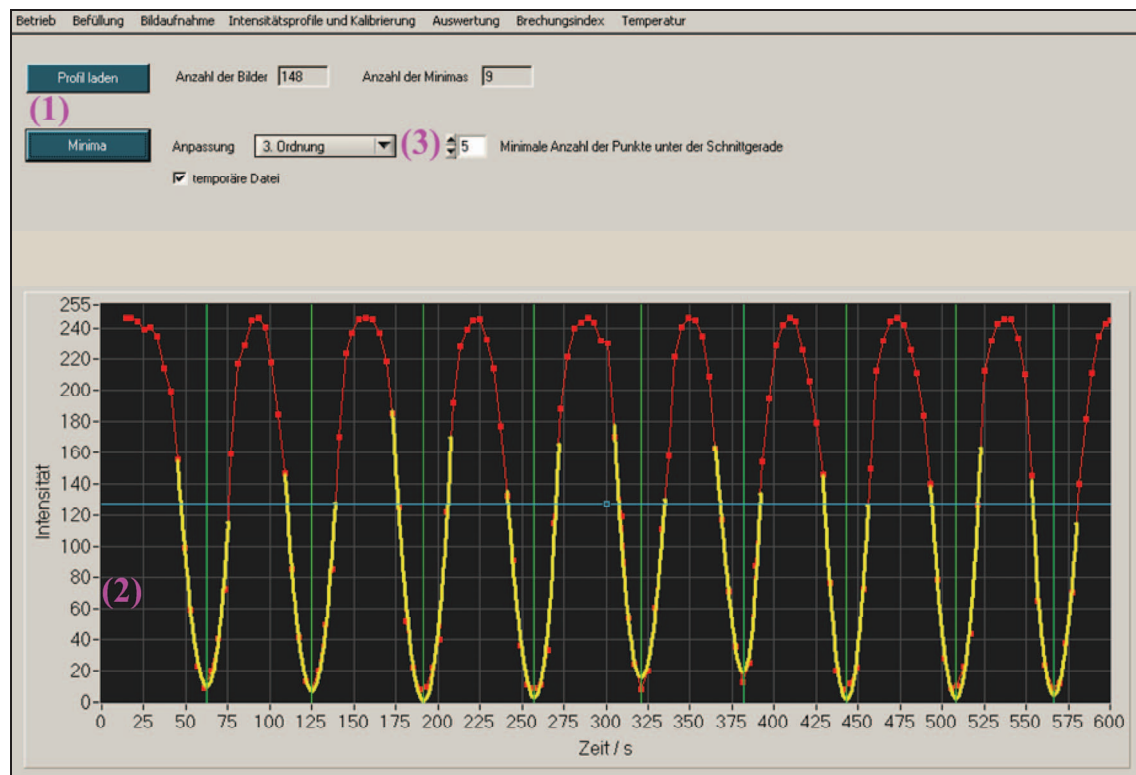


Abbildung C.6: Grafische Oberfläche des Programms "Brechungsindex"

C.7 Programm "Temperatur"

Mit dem Programm "Temperatur" wird die Klimatisierung des Laborraumes überwacht, vgl. Abschnitt 3.4.2, wobei Temperaturwerte verschiedener Messstellen aufgenommen, grafisch dargestellt und abgespeichert werden.

Abbildung C.7 zeigt die grafische Oberfläche des Programms. Im oberen Bildschirmbereich (1) wird das Intervall des Messstellenumschalters des Digitalmultimeters eingestellt. Nach Klicken auf "Start" beginnt die Temperaturaufzeichnung. Dabei werden zwei Temperaturmessstellen im Gehäuse des optischen Tisches und eine im Laborraum ausgelesen. Mit einem weiteren Temperatursensor wird die Temperatur außerhalb des Gebäudes ("draußen") gemessen. In den Diagrammen (2) werden die Messwerte in Abhängigkeit von der Zeit grafisch dargestellt. Die Daten werden in der Datei "Tempera-

tur_JJJJ_MM_TT_hh_mm_ss.txt" gespeichert. Durch Klicken auf "Stop" (3) wird die Temperaturaufzeichnung beendet.

In den Diagrammen sind die Schaltpunkte der Klimaanlage und ihre Auswirkung auf die Thermostatisierung des Tischgehäuses und damit auf die Interferometer zu erkennen. Offensichtlich ist auch, dass die Temperatur im Laborraum durch den Tagesgang der Temperatur außerhalb des Gebäudes beeinflusst wird.

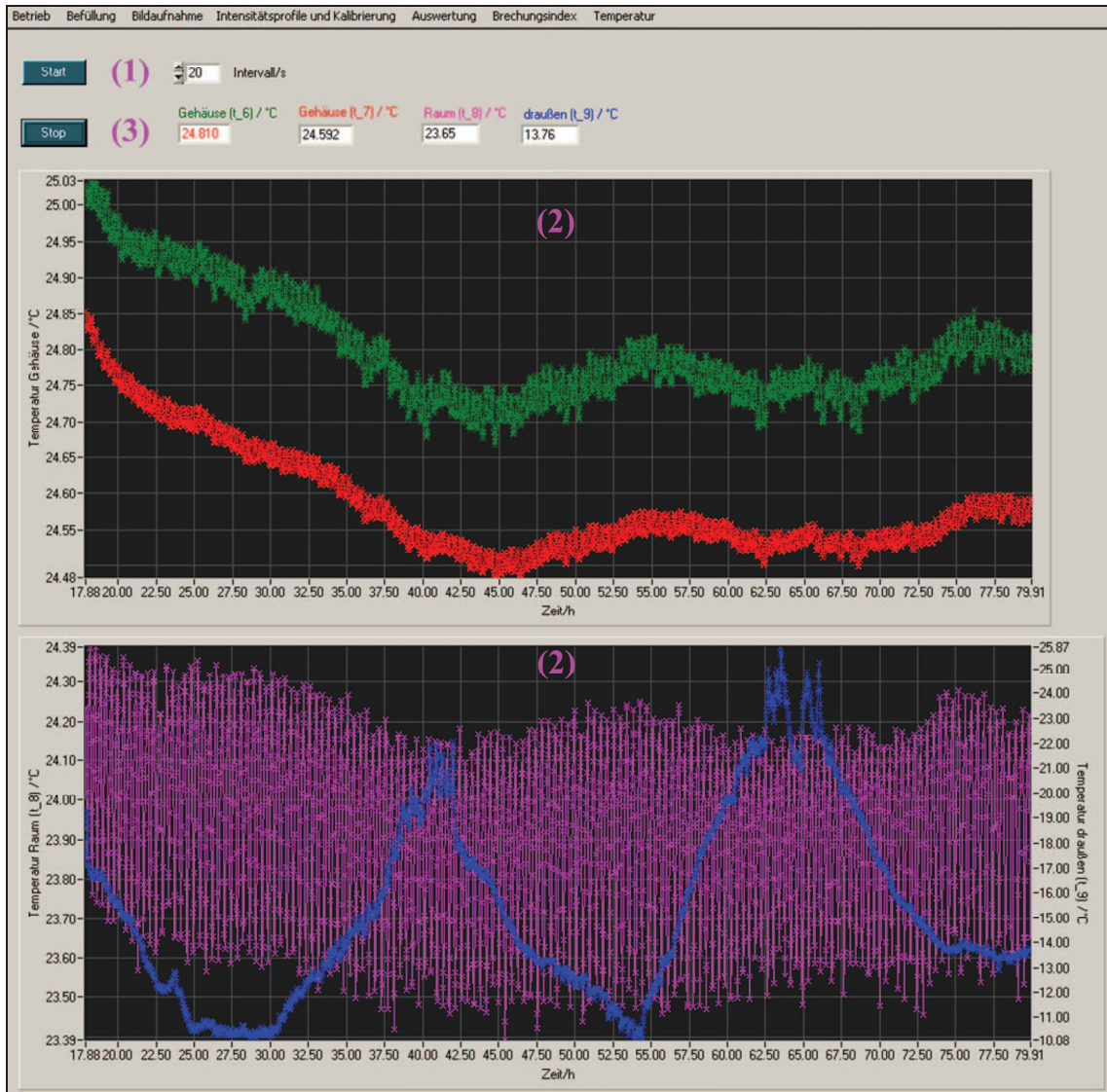


Abbildung C.7: Grafische Oberfläche des Programms "Temperatur"

Literaturverzeichnis

- [1] Baranski, J. Bestimmung binärer Diffusionskoeffizienten von Gasen mit einer Loschmidt-Zelle und holografischer Interferometrie. Dissertation, Universität Rostock (2002).
- [2] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim (2003).
- [3] Cussler, E. L. *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [4] Sissom, L. E.; Pitts, D. R. *Elements of Transport Phenomena*. McGraw-Hill, New York (1972).
- [5] Mersmann, A. *Stoffübertragung*. Springer Verlag, Berlin (1986).
- [6] Ljunggren, S. The Diffusion of Uranium Hexafluoride in Some Other Gases. *Arkiv Kemi* **24**, 1-46 (1965).
- [7] Jescheck, M. Untersuchung der Diffusion in binären Gemischen realer Gase. Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1979).
- [8] Kerl, K.; Jescheck, M. Bestimmung von Wechselwirkungsparametern aus Diffusionsmessungen an binären Gasgemischen: II. Zur Genauigkeit von Diffusionsmessverfahren. *Z. Phys. Chem.* **97**, 127-138 (1975).
- [9] Marrero, T. R.; Mason, E. A. Gaseous Diffusion Coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 3-118 (1972).
- [10] Li, S. F. Y.; Wakeham, W. A. Diffusion in Gases. In: Wakeham, W. A.; Nagashima, A.; Sengers, J. V. (Eds.) *Experimental Thermodynamics Vol. III: Measurement of the Transport Properties of Fluids*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 294-320 (1991).
- [11] Dunlop, P. J.; Harris, K. R.; Young, D. J. Experimental Methods for Studying Diffusion in Gases, Liquids, and Solids. In: Rossiter, B. W.; Baetzold, R. C. (Eds.) *Physical Methods of Chemistry, Vol. 6: Determination of Thermodynamic Properties*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, Chapter 3 (1992).
- [12] Jescheck, M. Kritische Durchsicht von Literaturdaten über binäre Gasdiffusionskoeffizienten im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit zur Bestimmung von Potentialparametern. Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig (1973).
- [13] Harteck, P.; Schmidt, H. W. Die Selbstdiffusion des Wasserstoffes. *Z. Phys. Chem. B* **21**, 447-458 (1933).
- [14] Reus, K. W.; Zwakhals, C. J.; Smit, J. A. Measurement of Diffusion Coefficients via Diffusion in Flowing Gas: I. Method. *Physica* **100C**, 221-230 (1980).
- [15] Zwakhals, C. J.; Reus, K. W. Measurement of Diffusion Coefficients via Diffusion in Flowing Gas: II. Results. *Physica* **100C**, 231-244 (1980).

-
- [16] Walker, R. E.; Westenberg, A. A. Molecular Diffusion Studies in Gases at High Temperature: I. The "Point Source" Technique. *J. Chem. Phys.* **29**, 1139-1146 (1958).
- [17] Barnes, C. Diffusion Through a Membrane. *Physics* **5**, 4-8 (1934).
- [18] Ney, E. P.; Armistead, F. C. The Self-Diffusion Coefficient of Uranium Hexafluoride. *Phys. Rev.* **71**, 14-19 (1947).
- [19] van Heijningen, R. J. J.; Feberwee, A.; van Oosten, A.; Beenakker, J. J. M. Determination of the Diffusion Coefficient of the System N₂-H₂ as a Function of Temperature and Concentration. *Physica* **32**, 1649-1662 (1966).
- [20] van Heijningen, R. J. J.; Harpe, J. P.; Beenakker, J. J. M. Determination of the Diffusion Coefficients of Binary Mixtures of the Noble Gases as a Function of Temperature and Concentration. *Physica* **38**, 1-34 (1968).
- [21] Trappeniers, N. J.; Michels, J. P. J. The Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Krypton. *Chem. Phys. Lett.* **18**, 1-3 (1973).
- [22] Cain, D.; Taylor, W. L. Diffusion Coefficients of Krypton-Noble Gas Systems. *J. Chem. Phys.* **71**, 3601-3607 (1979).
- [23] Taylor, W. L.; Cain, D. Temperature Dependence of the Mutual Diffusion Coefficients of He-Ar, Ne-Ar, and Xe-Ar from 350 to 1300 K. *J. Chem. Phys.* **78**, 6220-6227 (1983).
- [24] Yabsley, M. A.; Dunlop, P. J. A Study of the Two-Bulb Method for Measuring Diffusion Coefficients of Binary Gas Mixtures. *Physica* **85A**, 160-174 (1976).
- [25] Arora, P. S.; Shankland, I. R.; Bell, T. N.; Yabsley, M. A.; Dunlop, P. J. Use of Precise Binary Diffusion Coefficients to Calibrate Two-Bulb Cells Instead of Using the Standard End Correction for the Connecting Tube. *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 673-674 (1977).
- [26] Arora, P. S.; Robjohns, H. L.; Dunlop, P. J. Use of Accurate Diffusion and Second Virial Coefficients to Determine (m, 6, 8) Potential Parameters for Nine Binary Noble Gas Systems. *Physica* **95A**, 561-571 (1979).
- [27] Trengove, R. D.; Dunlop, P. J. Diffusion Coefficients and Thermal Diffusion Factors for Five Binary Systems of Nitrogen and a Noble Gas. *Physica* **115A**, 339-352 (1982).
- [28] Trengove, R. D.; Harris, K. H.; Robjohns, H. L.; Dunlop, P. J. Diffusion and Thermal Diffusion in Some Dilute Binary Gaseous Systems Between 195 and 400 K: Tests of Several Asymmetric Potentials Using the Infinite Order Sudden Approximation. *Physica* **131A**, 506-519 (1985).
- [29] Trengove, R. D.; Harris, K. H.; Robjohns, H. L.; Dunlop, P. J. Erratum: Diffusion and Thermal Diffusion in Some Dilute Binary Gaseous Systems Between 195 and 400 K: Tests of Several Asymmetric Potentials Using the Infinite Order Sudden Approximation. *Physica* **144A**, 254-255 (1987).

- [30] Dunlop, P. J.; Bignell, C. M. Diffusion and Thermal Diffusion in Binary Mixtures of Methane with Noble Gases and of Argon with Krypton. *Physica* **145A**, 584-596 (1987).
- [31] Stefan, J. Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasmengen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **63**, 63-124 (1871).
- [32] Lee, C. Y.; Wilke, C. R. Measurement of Vapor Diffusion Coefficient. *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2381-2387 (1954).
- [33] Rossié, K. Die Diffusion von Wasserdampf in Luft bei Temperaturen bis 300°C. *Forsch. Ing.-Wes.* **19**, 49-58 (1953).
- [34] Siddiqi, M. A.; Atakan, B. Combined Experiments to Measure Low Sublimation Pressures and Diffusion Coefficients of Organometallic Compounds. *Thermochim. Acta* **452**, 128-134 (2007).
- [35] Siddiqi, M. A.; Siddiqui, R. A.; Atakan, B. Thermal Stability, Sublimation Pressures and Diffusion Coefficients of Some Metal Acetylacetonates. *Surf. Coat. Tech.* **201**, 9055-9059 (2007).
- [36] Freudenthal, J. Ion Mobilities and Molecular Ion Reactions from Measurements of Cataphoresis. In: Perović, B.; Tošić, D. (Eds.) *Proc. 7th Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases*. Gradevinska Knjiga Publishing House, Beograd, Vol. 1, 53-57 (1965).
- [37] Hogervorst, W.; Freudenthal, J. Measurement of Diffusion Coefficients by Means of Cataphoresis. *Physica* **37**, 97-104 (1967).
- [38] Hogervorst, W. Diffusion Coefficients of Noble-Gas Mixtures Between 300 K and 1400 K. *Physica* **51**, 59-76 (1971).
- [39] Taylor, G. Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly Through a Tube. *Proc. R. Soc. Lond. A* **219**, 186-203 (1953).
- [40] Giddings, J. C.; Seager, S. L. Rapid Determination of Gaseous Diffusion Coefficients by Means of Gas Chromatography Apparatus. *J. Chem. Phys.* **33**, 1579-1580 (1960).
- [41] Giddings, J. C.; Seager, S. L. Method for the Rapid Determination of Diffusion Coefficients: Theory and Application. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **1**, 277-283 (1962).
- [42] Wasik, S. P.; McCulloh, K. E. Measurements of Gaseous Diffusion Coefficients by a Gas Chromatographic Technique. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **73A**, 207-211 (1969).
- [43] Evans, E.V.; Kenney, C. N. Gaseous Dispersion in Laminar Flow Through a Circular Tube. *Proc. R. Soc. Lond. A* **284**, 540-550 (1965).
- [44] Wakeham, W. A.; Slater, D. H. Diffusion Coefficients for n-Alkanes in Binary Gaseous Mixtures with Nitrogen. *J. Phys. B* **6**, 886-896 (1973).
- [45] Wakeham, W. A.; Slater, D. H. Binary Diffusion Coefficients of Homologous Species in Argon. *J. Phys. B* **7**, 297-306 (1974).

- [46] Graham, T. On the Molecular Mobility of Gases. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **153**, 385-405 (1863).
- [47] Loschmidt, J. Experimental-Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände I. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **61**, 2. Abt., 367-380 (1870).
- [48] Loschmidt, J. Experimental-Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände II. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **62**, 2. Abt., 468-478 (1870).
- [49] Preining, O. Loschmidt's Papers "Experimental-Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände". In: Fleischhacker, W.; Schönfeld, T. (Eds.) *Pioneering Ideas for the Physical and Chemical Sciences: Josef Loschmidt's Contributions and Modern Developments in Structural Organic Chemistry, Atomistics, and Statistical Mechanics. Proc. Loschmidt Symp.*, Vienna, Austria. Plenum Press, New York, pp. 203-206 (1995).
- [50] Boyd, C. A.; Stein, N.; Steingrimsson, V.; Rumpel, W. F. An Interferometric Method of Determining Diffusion Coefficients in Gaseous Systems. *J. Chem. Phys.* **19**, 548-553 (1951).
- [51] Gotoh, S.; Manner, M.; Sorensen, J. P.; Stewart, W. E. Studies of the Loschmidt Diffusion Experiment. II. An Improved Interferometric Method. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **12**, 119-123 (1973).
- [52] Gotoh, S.; Manner, M.; Sorensen, J. P.; Stewart, W. E. Binary Diffusion Coefficients of Low-Density Gases. I. Measurements by Modified Loschmidt Method. *J. Chem. Eng. Data* **19**, 169-171 (1974).
- [53] Stewart, W. E.; Gotoh, S.; Sorensen, J. P. Studies of the Loschmidt Diffusion Experiment. I. A Perturbation Analysis of the Diffusion Cell. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **12**, 114-118 (1973).
- [54] Cordes, H.; Kerl, K. Die Diffusionskoeffizienten D_{12} von Ar-H₂ und N₂-H₂. *Z. Phys. Chem.* **45**, 369-377 (1965).
- [55] Kerl, K. Über die Untersuchung der Diffusion binärer Gasgemische. Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1968).
- [56] Kerl, K.; Joswig, U. Bestimmung von Wechselwirkungsparametern aus Diffusionsmessungen an binären Gasgemischen: III. Ein genaues Diffusionsmessverfahren. *Z. Phys. Chem.* **97**, 139-154 (1975).
- [57] Kullnick, M. Interferometrische Untersuchung der Diffusion in binären Gemischen realer Gase mit einer Loschmidt-Diffusionsapparatur. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Cuvillier Verlag, Göttingen (2001).
- [58] Kerl, K.; Jescheck, M. Perturbation Solution of the Diffusion Equation in the Case of Mutual Non-Stationary Isochoric and Isothermal Diffusion of Two Real Gases. *Int. J. Heat Mass Transfer* **26**, 211-229 (1983).

- [59] Kerl, K.; Schwandt, C. Perturbations of Isochoric and Isothermal Mutual Diffusion of Two Imperfect Gases: The System Neopentane-Argon. *Trends in Heat, Mass & Momentum Transfer* **1**, 139-151 (1991).
- [60] Staker, G. R.; Yabsley, M. A.; Symons, J. M.; Dunlop, P. J. Concentration Dependence of the Mutual Diffusion Coefficients of the Systems He+Ne, He+Ar, He+Kr, He+Xe and Ne+Ar at 300 K and One Atmosphere: Evaluation of Potential Parameters from Isothermal Measurements. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70**, 825-831 (1974).
- [61] Staker, G. R.; Dunlop, P. J. Dependence of Gaseous Diffusion Measurements on Cell Geometry. *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 1190-1192 (1976).
- [62] Yabsley, M. A.; Dunlop, P. J. A Comparison of Two Thermistor Bridges for Monitoring Differences in Concentrations During Gaseous Diffusion Experiments. *J. Phys. E* **8**, 834-836 (1975).
- [63] Shankland, I. R.; Dunlop, P. J. Use of a Shearing Loschmidt Cell and a Mass Spectrometer to Measure Diffusion Coefficients of Binary Gas Mixtures: Comparison with Results Obtained in the Same Cell with a Thermistor Bridge. *Chem. Phys. Lett.* **39**, 557-559 (1976).
- [64] Staker, G. R.; Dunlop, P. J. The Pressure Dependence of the Mutual Diffusion Coefficients of Binary Mixtures of Helium and Six Other Gases at 300 K: Tests of Thorne's Equation. *Chem. Phys. Lett.* **42**, 419-422 (1976).
- [65] Arora, P. S.; Carson, P. J.; Dunlop, P. J. Determination of Potential Parameters for the Systems Ne-Ar and Ar-Kr from the Temperature Dependence of Their Binary Diffusion Coefficients. *Chem. Phys. Lett.* **54**, 117-119 (1978).
- [66] Shankland, I. R.; Dunlop, P. J. Pressure Dependence of the Mutual Diffusion Coefficients of the Binary Systems $N_2 + Ar$, $N_2 + O_2$, $O_2 + Ar$ and $Ar + Kr$ at 300 and 323 K. *Physica* **100A**, 64-84 (1980).
- [67] Sigmund, P. M. Prediction of Molecular Diffusion at Reservoir Conditions. Part I - Measurement and Prediction of Binary Dense Gas Diffusion Coefficients. *J. Can. Petrol. Technol.* **15**, 48-57 (1976).
- [68] Rohling, J. H.; Shen, J.; Wang, C.; Zhou, J.; Gu, C. E. Determination of Binary Diffusion Coefficients of Gases Using Photothermal Deflection Technique. *Appl. Phys. B* **87**, 355-362 (2007).
- [69] Karthaus, H. *Die physikalische Gasanalyse*. Hartmann & Braun AG, Frankfurt/Main (1969).
- [70] Staker, G. R.; Dunlop, P. J.; Harris, K. R.; Bell, T. N. The Pressure and Composition Dependence of Mutual Diffusion in the System Helium-Nitrogen at 300 K. *Chem. Phys. Lett.* **32**, 561-565 (1975).
- [71] Carson, P. J.; Dunlop, P. J.; Bell, T. N. Precise Method for Measuring Absolute Values of Diffusion Coefficients of Binary Gas Mixtures. *J. Chem. Phys.* **56**, 531-536 (1972).

- [72] Becker, H.; Grigull, U. Ein holographisches Realzeit-Interferometer zur Messung von Phasenänderungen transparenter Objekte. *Optik* **35**, 223-236 (1972).
- [73] Roetzel, W.; Blömker, D.; Czarnetzki, W. Transient Holographic Measurement of the Gas Diffusion Coefficient in Water. *High Temp. - High Press.* **29**, 149-154 (1997).
- [74] Baehr, H. D.; Stephan, K. *Wärme- und Stoffübertragung*. 5. Auflage, Springer Verlag, Berlin (2006).
- [75] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford (1956).
- [76] Kestin, J.; Knierim, K.; Mason, E. A.; Najafi, B.; Ro, S. T.; Waldman, M. Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and Their Mixtures at Low Density. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 229-303 (1984).
- [77] Ackermann, G. K.; Eichler, J. *Holography: A Practical Approach*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim (2007).
- [78] Kreis, T. *Handbook of Holographic Interferometry: Optical and Digital Methods*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim (2005).
- [79] Hariharan, P. *Basics of Holography*. Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- [80] Vest, C. M. *Holographic Interferometry*. John Wiley & Sons, New York (1979).
- [81] Kerl, K.; Häusler, H. Mean Polarizabilities and Second Virial Coefficients of the Gases Ar, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ and C(CH₃)₄. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 992-997 (1984).
- [82] Achtermann, H. J.; Hong, J. G.; Magnus, G. Experimental Determination of the Refractivity Virial Coefficients of Atomic Gases. *J. Chem. Phys.* **98**, 2308-2318 (1993).
- [83] Prinz, E. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten binärer Gasgemische von der Scherzeit einer Diffusionsschrenzelle. Diplomarbeit, Technische Hochschule Braunschweig (1967).
- [84] Waldmann, F. Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion in ruhenden Gasen und ihre meßtechnische Anwendung. *Z. Phys.* **124**, 2-29 (1947).
- [85] Hariharan, P.; Ramprasad, B. S. Rapid *in situ* Processing for Real-Time Holographic Interferometry. *J. Phys. E* **6**, 699-701 (1973).
- [86] Hariharan, P. Real-Time and Two-Reference-Beam Hologram Interferometry: Effects of Emulsion Shrinkage. *Opt. Lasers Eng.* **31**, 339-344 (1999).
- [87] Vilkomerson, D. H. R.; Bostwick, D. Some Effects of Emulsion Shrinkage on a Hologram's Image Space. *Appl. Opt.* **6**, 1270-1272 (1967).
- [88] Gates, J. W. C. Holography with Scatter Plates. *J. Phys. E* **1**, 989-994 (1968).
- [89] Dunlop, P. J.; Bignell, C. M.; Taylor, W. L. Diffusion in Three Binary Gaseous Systems Containing Neon Isotopes at 300 K. *Physica A* **157**, 1259-1260 (1989).

- [90] Becker, H. Messung der Temperatur- und der Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid im kritischen Gebiet mittels holographischer Interferometrie nach einem in-stationären Verfahren. Dissertation, Technische Universität München (1977).
- [91] Becker, H.; Grigull, U. Interferometrie transparenter Phasenobjekte, insbesondere bei hohen Interferenzstreifendichten, dargestellt an einem Beispiel aus der Wärmeübertragung. *Wärme- und Stoffübertragung* **10**, 233-244 (1977).
- [92] Hohm, U.; Kerl, K. A Michelson Twin Interferometer for Precise Measurements of the Refractive Index of Gases Between 100 K and 1300 K. *Meas. Sci. Tech.* **1**, 329-336 (1990).
- [93] Hohm, U. Frequency- and Temperature-Dependence of Second Refractivity Virial Coefficients. *Z. Naturforsch.* **48a**, 505-513 (1993).
- [94] Achtermann, H. J.; Magnus, G.; Bose, T. K. Refractivity Virial Coefficients of Gaseous CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO₂, SF₆, H₂, N₂, He, and Ar. *J. Chem. Phys.* **94**, 5669-5684 (1991).
- [95] Burns, R. C.; Graham, C.; Weller, A. R. M. Direct Measurements and Calculation of the Second Refractivity Virial Coefficients of Gases. *Mol. Phys.* **59**, 41-64 (1986).
- [96] Buckingham, A. D.; Graham, C. The Density Dependence of the Refractivity of Gases. *Proc. R. Soc. Lond. A* **336**, 275-291 (1974).
- [97] Coulon, R.; Montixi, G.; Occelli, R. Détermination expérimentale des coefficients du viriel de la réfractivité des gaz: étude de l'argon. *Canad. J. Phys.* **59**, 1555-1559 (1981).
- [98] Huot, J.; Bose, T. K. Experimental Determination of the Dielectric Virial Coefficients of Atomic Gases as a Function of Temperature. *J. Chem. Phys.* **95**, 2683-2687 (1991).
- [99] Rizzo, A.; Coriani, S.; Marchesan, D.; Cacheiro, J. L.; Fernandez, B.; Hättig, C. Density Dependence of Electric Properties of Binary Mixtures of Inert Gases. *Mol. Phys.* **104**, 305-318 (2006).
- [100] Achtermann, H. J.; Bose, T. K.; Jaeschke, M.; St-Arnaud, J. M. Direct Determination of the Second Refractivity Virial Coefficient of Methane, Nitrogen, and Five of Their Mixtures. *Int. J. Thermophys.* **7**, 357-366 (1986).
- [101] Jäger, B.; Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E. *Ab Initio* Pair Potential Energy Curve for the Argon Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Argon Gas. I. Argon-Argon Interatomic Potential and Rovibrational Spectra. *Mol. Phys.* **107**, 2181-2188 (2009).
- [102] Bich, E.; Jäger, B.; Hellmann, R.; Vogel, E. *Ab Initio* Pair Potential Energy Curve for the Argon Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Argon Gas. II. Thermophysical Properties for Low-Density Argon. *Mol. Phys.* (in preparation).

- [103] Hellmann, R.; Bich, E.; Vogel, E. *Ab Initio* Potential Energy Curve for the Neon Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Neon Gas. I. Neon-Neon Interatomic Potential and Rovibrational Spectra. *Mol. Phys.* **106**, 133-140 (2008).
- [104] Bich, E.; Hellmann, R.; Vogel, E. *Ab Initio* Potential Energy Curve for the Neon Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Neon Gas. II. Thermophysical Properties for Low-Density Neon. *Mol. Phys.* **106**, 1107-1122 (2008).
- [105] Bich, E.; Hellmann, R.; Jäger, B.; Vogel, E. Calculations of Thermophysical Properties of Gaseous Neon-Argon Mixtures from State-Of-The-Art *Ab Initio* Pair Potentials. Poster Presentation on 17th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA (2009).
- [106] Osten, W. *Digitale Verarbeitung und Auswertung von Interferenzbildern*. Akademie Verlag, Berlin (1991).
- [107] Schäfer, K.; Schuhmann, K. Zwischenmolekulare Kräfte und Temperaturabhängigkeit von Diffusion und Selbstdiffusion in Edelgasen. *Z. Elektrochem.* **61**, 246-252 (1957).
- [108] Srivastava, B. N.; Srivastava K. P. Mutual Diffusion of Pairs of Rare Gases at Different Temperatures. *J. Chem. Phys.* **30**, 984-990 (1959).
- [109] Malinauskas, A. P.; Silverman, M. D. Gaseous Diffusion in Neon-Noble-Gas Systems. *J. Chem. Phys.* **50**, 3263-3270 (1969).
- [110] Nain, V. P. S.; Saxena, S. C. Measurement of the Concentration Diffusion Coefficient for Ne-Ar, Ne-Xe, Ne-H₂, H₂-N₂ and H₂-O₂ Gas Systems. *Appl. Sci. Res.* **23**, 121-133 (1970).
- [111] Weissman, S. Gaseous Diffusion Coefficients for Ar-Ne. *Phys. Fluids* **17**, 254-255 (1974).
- [112] Kalinin, B. A.; Suetin, P. E.; Ivakin, B. A. Measurement of Interdiffusion Coefficients of Gases from 115 to 700 K. *Teplofiz. Termodin.*, 54-63 (1974).
- [113] Dunlop, P. J.; Bignell, C. M. Diffusion Coefficients for Binary Mixtures of Neon with Argon, Krypton and Xenon from 220 to 400 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1849-1850 (1992).
- [114] Mason, E. A. Higher Approximations for the Transport Properties of Binary Gas Mixtures. I. General Formulas. *J. Chem. Phys.* **27**, 75-84 (1957).
- [115] Chapman, S.; Cowling, T. G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. 2nd Edition, Cambridge University Press, London, Chapter 7 (1952).
- [116] Kihara, T. *Imperfect Gases*. Asakusa Bookstore, Tokyo (1949). Translated into English by the U. S. Office of Air Research, Wright-Patterson Air Force Base. See also *Rev. Mod. Phys.* **25**, 831-843 (1953).
- [117] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley, New York, Chapter 9 (1964).

- [118] Chapman, S.; Cowling, T. G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. 3rd Edition, Cambridge University Press, London, Chapter 16 (1970).
- [119] Kincaid, J. M.; López de Haro, M.; Cohen, E. G. D. The Enskog Theory for Multicomponent Mixtures. II. Mutual Diffusion. *J. Chem. Phys.* **79**, 4509-4521 (1983).
- [120] Hanley, H. J. M.; McCarty, R. D.; Cohen, E. G. D. Analysis of the Transport Coefficients for Simple Dense Fluids: Application of the Modified Enskog Theory. *Physica* **60**, 322-356 (1972).
- [121] Vogel, E.; Dobbert, K.; Meissner, K.; Ruh, U.; Bich, E. Initial Density Dependence of Experimental Viscosities and of Calculated Diffusion Coefficients of the Binary Vapor Mixtures Methanol-Benzene and Methanol-Cyclohexane. *Int. J. Thermophys.* **12**, 469-490 (1991).
- [122] Arora, P. S.; Dunlop, P. J. The Pressure Dependence of the Binary Diffusion Coefficients of the Systems He-Ar, He-N₂, He-O₂, and He-CO₂ at 300 and 323 K: Tests of Thorne's Equation. *J. Chem. Phys.* **71**, 2430-2432 (1979).
- [123] Thomson, R. M. Calculation of the Transport Coefficients of Molecular Species in Laser Discharges. Research Report No. 103, Centre for Computer Studies, University of Leeds (1978).
- [124] Thomson, R. M. Transport Properties of Dilute Gas Mixtures. *Comput. Phys. Commun.* **18**, 123-132 (1979).
- [125] Watts, H. Diffusion of Krypton-85 in Multicomponent Mixtures of Krypton with Helium, Neon, Argon and Xenon. *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1745-1751 (1964).
- [126] Watts, H. Diffusion in Multicomponent Gaseous Mixtures - Part 2. Diffusion of Xenon-133 in Binary Mixtures of Xenon with Helium, Neon, Argon, and Krypton. *Canad. J. Chem.* **43**, 431-435 (1965).